



Título del Trabajo Fin de Máster:

***DEPURACIÓN DE AGUAS  
CONTAMINADAS CON PLAGUICIDAS  
EMPLEADOS EN CULTIVOS DE CAÑA  
DE AZÚCAR EN COLOMBIA***

Intensificación:

**TRATAMIENTO DE AGUAS**

Autor:

**GARCÍA ORTIZ, JORGE**

Director/es:

**DRA. AMAT PAYÁ, ANA M<sup>a</sup>**

**AGUADO GARCÍA, DANIEL**

Fecha: **Julio, 2013**



Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mi padre Juan, mi madre Juli, mi abuela Francisca y a mi novia Andrea, por todo el cariño y apoyo incondicional que me han ofrecido.



## **Agradecimientos**

Me gustaría expresar mi agradecimiento a las personas y centros que han contribuido en mi formación y en la realización de este trabajo.

En primer lugar mi agradecimiento al Centro de Cooperación y Desarrollo y su programa Meridies-Cooperación por la oportunidad de realizar un trabajo así y por el apoyo económico durante mi estancia en Colombia.

Agradecer al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, en especial a Ana M<sup>a</sup> Amat Payá por su dirección en el presente proyecto y por su ayuda y apoyo incondicional ofrecido; y a Santi por su amistad, compañía, consejos, ayuda, por compartir su experiencia y conocimientos conmigo y por todas las experiencias vividas en Colombia.

A los profesores del Máster en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente por aportar los conocimientos y formación en el campo del tratamiento de Aguas. Sobre todo a Paqui y a Daniel, por su orientación, consejos, correcciones, por todo el aprendizaje recibido, por su aceptación a la codirección de este trabajo y por su implicación e interés.

A la Universidad del Valle (Colombia) por su acogida. A los profesores M<sup>a</sup> Helena, Nilson, Gloria y Fiderman, por la arropada y cariñosa estancia que me ofrecieron y por su colaboración directa durante mi periodo de pasantía.

A mis amigos colombianos Teddy y Augusto por la relación tan cercana, por su disposición en compartir su experiencia y conocimiento y por la ayuda constante durante mi estancia en Cali. También deseo agradecer a todos mis compañeros tanto del laboratorio de microbiología como del laboratorio de ingeniería química en la Universidad del Valle por haber conseguido que viva una experiencia única y que siempre recordaré.

A mi familia por aceptar mis elecciones, por el apoyo incondicional que me han brindado siempre y por ser fundamentales en mi vida.

A Andrea, por acompañarme allá donde esté, por su apoyo, respeto, paciencia y verdadero cariño que me regala todos los días.

Por último, a todos los que de alguna forma han contribuido a la realización de este trabajo y a mi formación tanto técnica como personal; muchas gracias.



Título del Trabajo Fin de Máster:

**DEPURACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS CON  
PLAGUICIDAS EMPLEADOS EN CULTIVOS DE CAÑA DE  
AZÚCAR EN COLOMBIA.**

Autor: **GARCÍA ORTIZ, JORGE**

Tipo	A <input type="checkbox"/> B <input checked="" type="checkbox"/>	Lugar de Realización	VALENCIA
Director	ANA M <sup>a</sup> AMAT PAYÁ	Fecha de Lectura	09,2013
Codirector1	DANIEL AGUADO GARCÍA		
Codirector2			
Tutor			

**Resumen:**

*Este proyecto tiene como objetivo general el estudio de la mejora en la calidad del agua en zonas agrícolas de Colombia, especialmente en zonas donde se cultiva la caña de azúcar como principal fuente de riqueza de la población; esto suele coincidir con zonas especialmente desfavorecidas donde el control sanitario de las aguas es escaso y no existe posibilidad de instalaciones de depuración que supongan un coste elevado. Indirectamente por tanto, se está planteando como objetivo principal contribuir a la sostenibilidad del medio ambiente (7º objetivo del Milenio) y mejorar la salud de la población de la zona que puede tener acceso a aguas potencialmente contaminadas por plaguicidas como el Diurón, el 2,4 D y la Ametrina, altamente tóxicos y persistentes, capaces de generar morbilidad y afectar al ambiente y a los seres vivos.*

*El proyecto estudia el uso combinado de procesos de oxidación avanzada empleando energía solar, con tecnologías de tratamiento biológico para la eliminación de los plaguicidas y permitir la reutilización del agua.*

*Los tratamientos que previamente han mostrado mejores resultados a escala de laboratorio para degradar los plaguicidas, se transportan a una planta piloto de detoxificación solar de 40 litros en Colombia. Allí se dispone de las condiciones y de los plaguicidas comerciales empleados en los cultivos de caña de azúcar, aportando una visión real del problema y colaborando en el desarrollo de experiencias in situ. El seguimiento del efecto de las fotodegradaciones se realiza con diferentes tipos de técnicas analíticas: COT, DQO, pH, HPLC, GC-MS, respirometría de fangos activos y medición de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*.*

*Tras este estudio se concluye que la fotocátalisis solar con TiO<sub>2</sub> y, en especial el proceso foto-Fenton, han demostrado ser alternativas viables, ya que permiten la degradación de los compuestos iniciales y reducción del COT y DQO en tiempos de iluminación reducidos.*

#### **Resum:**

*Aquest projecte té com objectiu general l'estudi de la millora en la qualitat de l'aigua en zones agrícoles de Colòmbia, especialment en zones on es cultiva la canya de sucre com principal font de riquesa de la població; açò sol coincidir en zones especialment desfavorides on el control sanitari de les aigües es escàs i no existix possibilitat d'instal·lacions de depuració que suposen un cost elevat. Indirectament per tant, s'està plantejant com a objectiu principal contribuir a la sostenibilitat del medi ambient (7m objectiu del Mil·lenni) i millorar la salut de la població de la zona que pot tindre accés a aigües potencialment contaminades per plaguicides com el Diurón, el 2,4-D i l'Ametrina, altament tòxics i persistents, capaços de generar morbiditat i afectar l'ambient i als sers vius.*

*El projecte estudia l'ús combinat de processos d'oxidació avançada empleant energia solar, amb tecnologies de tractament biològic per a l'eliminació del plaguicides i permetre la reutilització de l'aigua. Els tractaments que prèviament hagen mostrat millors resultats a escala de laboratori per a degradar els plaguicides, es traslladen a una planta pilot de detoxificació solar de 40 litres a Colòmbia. Allí es disposa de les condicions i dels plaguicides comercials empleats en els cultius de canya de sucre, aportant una visió real del problema i col·laborant en el desenvolupament d'experiències in situ.*

*El seguiment de l'efecte de les fotodegradacions es realitza amb diferents tipus de tècniques analítiques: COT, DQO, pH, HPLC, GC-MS, respirometria de fangs actius i mesura d'inhibició de la luminiscència de la bactèria *Vibrio fischeri*.*

*Després d'aquest estudi es conclou que la fotocátalisis solar amb TiO<sub>2</sub> i, en especial el procés foto-Fenton, han demostrat ser alternatives viables, ja que permeten la degradació dels compostos inicials i reducció del COT i DQO en temps d'allumenament reduïts.*

#### **Abstract:**

*The aim of the present work is to increase the water quality in Colombia agricultural areas, especially where sugar cane is cultivated as the main source of wealth. This situation is usually given in very disadvantage areas, where sanitary water control is limited and with a lack of purification facilities because of their extremely high costs.*



*Indirectly, to contribute to environmental sustainability and to improve the health of the population that can have access to contaminated water is considering as a main objective. This water is potentially contaminated with pesticides like Diuron, 2,4-D and Ametryn, which are highly toxic, persistent and have been reported to generate serious environmental damage and potential negative effects on natural ecosystems and morbidity in humans.*

*This project studies the combined use of advanced oxidation processes based in solar energy and biological treatment technologies for removing pesticides. In this way, water can be reused. The treatments to remove pesticides that have previously shown better results on a laboratory scale will move to a 40 liters pilot plant for solar detoxification in Colombia. The conditions and commercial pesticides used in sugarcane crops shows a real overview of the problem.*

*The control of photodegradations is performed with different analytical techniques: TOC, COD, pH, HPLC, GC-MS, activated sludge respirometry and toxicity assays based on inhibition of the luminescence emitted by *Vibrio fischeri* bacteria.*

*The final conclusion of this study is that solar photocatalysis with TiO<sub>2</sub> and especially, photo-Fenton process are viable alternatives for degradation of initial compounds and for TOC and COD reduction in a short lighting time.*

**Palabras clave:**

***Degradación / fotocatálisis / foto-Fenton / plaguicida / fotocatalizador.***



# Índice

1.	INTRODUCCIÓN.....	13
1.1	PRESENTACIÓN .....	14
1.2	USO DE LA ENERGIA SOLAR EN AMÉRICA LATINA .....	17
1.2.1	Radiación solar .....	18
1.2.2	Aplicación de la energía solar al problema del agua en América Latina .	19
1.3	PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUA CONVENCIONALES.....	20
1.3.1	Operaciones unitarias físicas .....	21
1.3.2	Procesos unitarios químicos .....	23
1.3.3	Procesos unitarios biológicos .....	24
1.4	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.....	26
1.4.1	Procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos. ....	31
1.4.2	Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos. ....	33
1.5	COMBINACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y TRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.....	47
2.	OBJETIVOS.....	53
3.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	57
3.1	MATERIALES Y REACTIVOS.....	58
3.1.1	Plaguicidas.....	58
3.1.2	Materiales y reactivos empleados para ensayos en la UPV (Alcoy). ....	65
3.1.3	Materiales y reactivos empleados para ensayos escala planta piloto en Universidad del Valle (Colombia).....	67
3.2	EQUIPOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL.....	70
3.2.1	Equipos analíticos empleados para ensayos en la UPV (Alcoy). ....	70
3.2.2	Equipos analíticos empleados para ensayos escala planta piloto en Universidad del Valle (Colombia).....	76
3.3	REACTOR SOLAR.....	81

3.3.1	Escala laboratorio.....	81
3.3.2	Escala planta piloto.....	81
3.4	PREPARACIÓN DE LA MEZCLA CONTAMINANTE.....	85
3.4.1	Mezcla de plaguicidas grado reactivo químico puro.....	85
3.4.2	Mezcla de plaguicidas comerciales.....	85
3.5	FOTOCATÁLISIS SOLAR A ESCALA LABORATORIO.....	88
3.5.1	Fotocatálisis heterogénea.....	88
3.5.2	Foto-Fenton.....	88
3.6	FOTOCATÁLISIS SOLAR ESCALA PLANTA PILOTO.....	90
3.6.1	Fotocatálisis heterogénea.....	91
3.6.2	Foto-Fenton.....	91
3.6.3	Fotorreacción con ferrioxalato.....	92
3.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DETERMINACIONES.....	92
3.7.1	Toma de muestras.....	92
3.7.2	Radiación UV.....	93
3.7.3	pH.....	94
3.7.4	DQO.....	94
3.7.5	COT.....	97
3.7.6	Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	99
3.7.7	Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS).....	101
3.7.8	Grado de oxidación de la mezcla.....	101
3.7.9	Toxicidad por bioluminiscencia.....	102
3.7.10	Toxicidad por respirometría.....	103
4.	RESULTADOS.....	105
4.1	EXPERIMENTOS A ESCALA LABORATORIO.....	106
4.1.1	Fotólisis.....	107
4.1.2	Fotocatálisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> ).....	110

4.1.3	Foto-Fenton .....	117
4.1.4	Comparación entre experimentos a escala laboratorio .....	125
4.2	EXPERIMENTOS A ESCALA PLANTA PILOTO.....	127
4.2.1	Fotólisis .....	127
4.2.2	Fotocatálisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> ) .....	130
4.2.3	Fotocatálisis heterogénea (TiO <sub>2</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	136
4.2.4	Foto-Fenton .....	143
4.2.5	Fotocatálisis con ferrioxalato.....	149
4.2.6	Comparación entre experimentos a escala planta piloto .....	156
5.	CONCLUSIONES.....	159
6.	LINEAS FUTURAS.....	163



## 1. **INTRODUCCIÓN**

# **1. INTRODUCCIÓN**

## **1.1 PRESENTACIÓN**

El cultivo de caña de azúcar es una actividad agrícola que durante muchos años ha utilizado plaguicidas nocivos para el medio ambiente. En Colombia, según el informe de la Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar - Asocaña (Londoño, 2010), existen más de 208254 hectáreas sembradas con caña, que produjeron en el año 2009 aproximadamente 23.5 millones de toneladas de caña, aprox. 2.6 millones de toneladas de azúcar y 324.5 millones de litros de etanol. Estas cifras dan una idea del extenso uso de plaguicidas que tiene esta industria para el control de plagas, malezas y, ocasionalmente, como madurantes. El Diurón, el 2,4 D y la Ametrina son plaguicidas altamente tóxicos, persistentes en el suelo, aguas superficiales y aguas subterráneas, que generan alta morbilidad, afectando al ambiente y a los seres vivos (Mayorga e Izquierdo, 2008). Igualmente, en ocasiones se ha encontrado que sus productos de degradación exhiben una toxicidad más alta y son aún más persistentes en el medio que el compuesto original. Así, estos compuestos poseen un potencial significativo de toxicidad y pueden llegar a contaminar todas las esferas del medio ambiente.

Para disminuir los efectos producidos por los plaguicidas se han estudiado tecnologías biológicas, químicas y físicas. Barba et al., (2009) han evaluado diferentes tratamientos biológicos para seleccionar el filtro percolador como el mejor acople a procesos avanzados de oxidación. Colina et al. (2009) han evaluado la degradación fotocatalítica de pesticidas comerciales usando  $\text{TiO}_2$  como catalizador, tanto a escala laboratorio como a escala piloto, considerando en un estudio la capacidad de adsorción y reutilización del catalizador y en el otro, la aplicación del modelo SFM (six-flux absorption-scattering) acoplado con las reacciones cinéticas y al modelo fluido-dinámico para la mineralización lo cual proporciona un modelo simple y confiable para las aplicaciones fotocatalíticas solares. No obstante, en los últimos años se continúa trabajando en la búsqueda de opciones que permitan una destrucción total de la sustancia contaminante o en su defecto una modificación en la estructura química de la misma que le permita hacerla más biodegradable. Una alternativa para su tratamiento son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA).



En los próximos años, los POA serán uno de los tratamientos más habituales para aguas conteniendo compuestos orgánicos muy estables y/o de baja biodegradabilidad. (Devipriya et al., 2005; Gogate et al., 2004a, 2004b). Estos procesos suponen la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), que son unas especies extremadamente oxidantes. La versatilidad y utilidad de estas especies en el tratamiento de aguas está basada en que no son oxidantes selectivos y en que se pueden generar mediante diferentes procesos, lo que las hace muy adaptables a diferentes situaciones. Su principal desventaja es el elevado coste. Por tanto, la I+D en este campo está cada vez más focalizada en aquellos procesos que se pueden llevar a cabo con luz solar ( $\lambda > 300$  nm), como foto-Fenton y UV/ $\text{TiO}_2$  (Catalysis Today 1999, 2002, 2005; Solar Energy 2004, 2005). El proceso de foto-Fenton supone la combinación del proceso Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ) con luz UV-VIS; lo que convierte el proceso en catalítico. Los radicales hidroxilo también se pueden generar mediante la iluminación de un semiconductor en contacto con agua, a partir de los pares electrón/hueco formados en la superficie del semiconductor. Aunque se han utilizado diferentes semiconductores con este propósito, el  $\text{TiO}_2$  siempre se ha mostrado como el más activo. Por otra parte, se sigue investigando la posibilidad de aplicación como fotocatalizadores solares de moléculas orgánicas capaces de absorber mayores fracciones del espectro solar (Amat et al., 2003b, 2005; Miranda et al., 2000, 2001, 2002). Estos resultados, aunque en estado de investigación incipiente, son interesantes y pueden ser una alternativa en la aplicación de la fotocatálisis solar ya que pueden ser utilizados sobre una matriz sólida inerte.

A pesar del potencial de la fotocatálisis solar para la descontaminación de aguas, su uso industrial ha sido muy restringido. En todo caso, durante los últimos años se han ido instalando diferentes plantas basadas en colectores Cilindro-Parabólicos Compuestos (CPC). Dillert et al. (1999) trataron aguas pre-tratadas mediante métodos biológicos en fábricas de Volkswagen AG Wolfsburg (Alemania) y Taubaté (Brasil), tanto a escala de laboratorio como piloto. Los resultados fueron tan prometedores que en el año 2000 se instaló una planta de demostración (área de colectores solares de  $27.6 \text{ m}^2$  y 500 L de volumen total de planta) en la fábrica de Wolfsburg. Freudenhammer et al. presentaron sus resultados de un estudio a escala piloto en varios países mediterráneos y demostraron que agua pre-tratada biológicamente puede ser depurada más aún mediante fotocatálisis con una velocidad de degradación de la materia orgánica de hasta  $3 \text{ g DQO h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (Freudenhammer et al., 1997). Se concluyó que la fotocatálisis podría ser una

tecnología adecuada como etapa final (tratamiento terciario) de aguas pre-tratadas mediante métodos físicos y biológicos, particularmente en zonas de buena insolación. Basándose en estos resultados, se ha construido recientemente una planta piloto financiada por la Comisión Europea en una factoría textil en Túnez (Menzel Temime). La ventaja de los CPC es su simplicidad, su bajo coste, facilidad de manejo y baja inversión que precisan. En 2004 se construyó una nueva planta de CPC para tratar un problema generado por la agricultura intensiva bajo plástico, un sector que consume gran cantidad de envases de plaguicidas que hasta hace poco se tiraban de cualquier forma y en cualquier sitio. La solución ha venido de una recogida selectiva y un reciclado de los mismos. Pero para ser reciclado, el plástico debe lavarse y el agua usada se contamina con plaguicidas y debe tratarse antes de verterse.

Por otra parte, uno de los problemas más alarmantes que acucian a los recursos hídricos es la acumulación de sustancias antropogénicas difícilmente biodegradables, debido a la falta de técnicas adecuadas para tratar sustancias que presentan propiedades tóxicas crónicas o agudas. La incapacidad de los métodos tradicionales biológicos hace que sean necesarios nuevos sistemas de tratamiento. Entre otras medidas, el deterioro de las aguas superficiales debe ser impedido y se debe alcanzar una buena situación, tanto química como ecológica del agua mediante la reducción de las emisiones de sustancias nocivas. En este contexto, se ha demostrado recientemente que la oxidación parcial de estas sustancias nocivas mediante POA puede aumentar apreciablemente la biodegradabilidad de las aguas que las contienen (Rodríguez et al., 2002; Sarria et al., 2002; Amat et al., 2003a; Contreras et al., 2003; Hörsch et al., 2003; Bressan et al., 2004). Por tanto, los POA que puedan llevarse a cabo mediante una fuente de energía renovable y barata (el Sol) también pueden contribuir a solucionar el problema.

Uno de los mayores retos está en el tratamiento de aguas de poblaciones pequeñas de países desfavorecidos o en vías de desarrollo, que utilizan el agua sin un riguroso control de calidad. En este sentido, la fotocatalisis solar puede emplearse para eliminar, tanto contaminantes presentes en ellas (plaguicidas empleados en agricultura) como para conseguir una desinfección efectiva. Existe algún ejemplo de plantas instaladas para desinfección de aguas en países africanos.

En un futuro próximo, la mayoría de las posibles plantas de POA que se instalen podrían descargar en un tratamiento biológico convencional. La implantación futura de

los POA debe abordarse desde esta perspectiva, en vez de intentar mineralizar completamente los contaminantes mediante los radicales  $\text{HO}^\bullet$ , que será siempre más caro. En este sentido, se están empleando, cada vez más, diferentes técnicas para medir la detoxificación y biodegradabilidad de aguas contaminadas como por ejemplo, respirometría, microtox, toxicidad frente a diferentes microorganismos, test de Zahn-Wellwens (Hernado et al., 2005) que permitan garantizar la calidad final de las aguas tratadas.

## **1.2 USO DE LA ENERGIA SOLAR EN AMÉRICA LATINA**

El aprovechamiento de la energía solar puede lograrse mediante diversas tecnologías. La más desarrollada es la conversión de energía solar en electricidad mediante paneles fotovoltaicos, mientras que otras opciones son:

- Tecnologías de colectores cilindro-parabólicos (concentradores de foco lineal), que concentran la luz solar con el fin de calentar fluidos y con éstos generar electricidad.
- Tecnologías de receptor central, que usan campos de heliostatos con posicionamiento automático que concentran la energía en un foco ubicado en la torre, alcanzando temperaturas muy elevadas.
- Los sistemas Disco-Stirling, que concentran la energía con un gran espejo parabólico en un motor Stirling ubicado en su foco.

Los países desarrollados llevan adelante activas políticas de promoción de estas tecnologías de aprovechamiento de la energía solar, tratando de transformarlas en alternativas económicamente viables y adecuadamente competitivas frente a métodos convencionales de generación de energía a partir de fuentes no renovables y de suministro finito. Es de prever que la contribución de estas tecnologías se irá volviendo cada vez más importante.

En América Latina son mucho menos frecuentes las acciones destinadas a proteger tecnologías incipientes para adelantarlas e incentivarlas frente a las tradicionales. En

consecuencia, aunque la energía solar es más abundante que en muchos países avanzados, el desarrollo de las tecnologías que involucran la utilización de la energía del Sol es muy limitado. El gran desafío es encontrar alternativas de tecnologías económicas que permitan que las poblaciones de estas regiones puedan satisfacer necesidades básicas utilizando energía solar de forma directa. Lograr este objetivo implica, el uso de ideas y conceptos científicos más elaborados que los requeridos por las tecnologías convencionales.

Dentro de los posibles usos directos de la energía solar, probablemente la necesidad más urgente es el desarrollo de procedimientos solares para el tratamiento de aguas. Los métodos se basan en una comprensión detallada de los mecanismos de las reacciones químicas producidas por absorción de fotones (reacciones fotoquímicas). Estos métodos solares permiten, por un lado, la desinfección de aguas (destrucción de microorganismos patógenos) y, por otro, la destrucción de contaminantes orgánicos y la eliminación de contaminantes metálicos.

### **1.2.1 Radiación solar**

La energía del Sol es la base de todo el funcionamiento de nuestro ecosistema. En particular, permite la fotosíntesis e impulsa el ciclo hidrológico. En última instancia, todas nuestras fuentes de energía, con contadas excepciones, se originan en la radiación solar recibida por la Tierra (las excepciones son la energía nuclear, la geotérmica y, en cierto grado, la mareomotriz). Así, ha sido y sigue siendo el principal factor en moldear el curso de la evolución en la Tierra.

La radiación electromagnética emitida por el Sol abarca un amplio espectro de longitudes de onda, que incluye radiación ionizante (rayos X y rayos  $\gamma$ ) y no ionizante (ultravioleta, visible e infrarroja). La radiación ionizante es altamente nociva para los organismos vivos, pero la misma no alcanza a atravesar la atmósfera de la Tierra al ser retenida esencialmente en la ionosfera. La fracción más energética dentro de la radiación ultravioleta (UV), es decir, la de longitud de onda más corta, es también nociva para los organismos por su capacidad de generación de radicales libres, aunque la misma es esencialmente retenida en la estratosfera debido a que es absorbida por el ozono.

La radiación solar global recibida sobre la superficie terrestre consiste en radiación UV (la radiación que puede atravesar la atmósfera), visible e infrarroja (IR). Dicha radiación global llega en forma directa (radiación directa) o después de sufrir múltiples cambios de dirección por acción de las moléculas y partículas de la atmósfera (radiación difusa). La intensidad de la radiación global a nivel del suelo varía con la latitud, la ubicación geográfica, la estación del año, el cubrimiento de las nubes, la contaminación atmosférica, la elevación con respecto al nivel del mar y la altitud. Las contribuciones porcentuales a la energía solar total de las fracciones IR, visible y UV a nivel del mar son del orden de 53, 44 y 3% respectivamente. La componente UV no excede el 5% de la radiación total incidente a nivel del mar bajo un cielo totalmente despejado pero, a grandes alturas, es significativamente más alta.

La radiación que atraviesa la superficie del Sol tiene una potencia de alrededor de 60 MW/m<sup>2</sup>, llegando al tope de la atmósfera terrestre sólo algo más de 1,3 kW/m<sup>2</sup>; este valor es conocido como constante solar  $I_{cs}$  y se define como la energía proveniente del Sol que, por unidad de tiempo, es recibida en una unidad de área por una superficie perpendicular a la radiación ubicada en el espacio a la distancia media Sol-Tierra, y cuyo valor aceptado (O.M.M., 1982) es  $I_{cs} = (1367 \pm 7) \text{ W/m}^2$ . Tras atravesar la atmósfera terrestre, donde es parcialmente absorbida y redistribuida, la radiación solar alcanza la superficie de la Tierra con valores máximos que raramente superan 1 kW/m<sup>2</sup> en días despejados.

### **1.2.2 Aplicación de la energía solar al problema del agua en América Latina**

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua es no sólo un recurso natural limitado y un bien público sino un derecho humano, como lo expresa el Comité de las Naciones Unidas sobre Derechos Económicos, Sociales y Culturales. En efecto, sin agua segura se comprometen la esencia de la vida y la dignidad humana. Alrededor de 1.200.000.000 de personas en el mundo carecen de acceso adecuado al agua potable, de las cuales, las dos terceras partes viven en zonas rurales en condiciones de vida muy inferiores a las de las poblaciones urbanas. Según la OMS, en Latinoamérica mueren unos 80.000 niños cada año debido a enfermedades transmitidas generalmente por agua

insalubre (cuadros gastrointestinales, hepatitis, fiebre tifoidea o cólera). Se estima que un 30% de la población de la región bebe agua de ríos, vertientes, pozos estanques y otras fuentes muchas veces contaminadas. Los plaguicidas y agroquímicos en general y la presencia de arsénico en aguas subterráneas contribuyen a aumentar el riesgo de ingesta de agua sin tratar. Para enfrentar estos problemas es necesario desarrollar nuevas estrategias de tratamiento de agua del tipo conocido como “tecnologías de punto de uso”, que no requieren de una red de distribución, sino que el agua es tratada in situ. En definitiva, se busca ampliar la oferta de métodos disponibles por las autoridades a cargo de la provisión de agua a las poblaciones con más carencias, con el fin de disminuir la degradación de la calidad de vida a la que estos sectores susceptibles están expuestos. La mayor ventaja de estos métodos es que son dependientes únicamente de la energía solar y aplicables a regiones con alta incidencia de radiación diurna, es decir, más de 3.000 horas de Sol en promedio por año, como es posible encontrar en algunas zonas de América Latina de climas tropicales como es el caso de Colombia (con intensidades luminosas que pueden llegar, en algunos lugares, a 5-6 kW/ h m<sup>2</sup>).

### **1.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE AGUA CONVENCIONALES**

La modificación de la calidad del agua implica la utilización de medios físicos, químicos y biológicos. Los métodos específicos se clasifican en operaciones unitarias físicas, procesos unitarios químicos y procesos unitarios biológicos. Aunque en la mayoría de los sistemas de tratamiento estas operaciones y procesos aparecen combinados, normalmente se estudian por separado con el fin de examinar sus principios fundamentales. En este trabajo se va a hacer una pequeña recopilación de todos esos procesos de tratamientos para evaluar cuales pueden desempeñar una acción efectiva sobre el agua residual a tratar, o que bien sirvan como acople a un proceso de oxidación avanzada.

### 1.3.1 Operaciones unitarias físicas

Se conocen como operaciones unitarias físicas aquellos métodos de tratamiento en los cuales el cambio en la calidad del agua es llevado a cabo mediante la aplicación de fuerzas físicas. El objetivo fundamental es la eliminación de partículas presentes en el agua, aunque también es importante la eliminación de sustancias solubles en agua.

- Enrejados. Métodos utilizados para eliminar los contaminantes de mayor tamaño de las aguas residuales por intercepción o retención en una superficie. Se pueden clasificar en enrejados finos y enrejados gruesos dependiendo del tamaño de sólido eliminado.
- Homogeneización. Consiste en un mezclado llevado a cabo en un tanque para evitar problemas de operación causados por las variaciones en la calidad y caudal de entrada a las plantas de tratamiento y para mejorar el rendimiento de los distintos procesos.
- Aireación. Es un proceso físico que se utiliza muy frecuentemente en el tratamiento de las aguas en general y en los procesos biológicos en particular. Los fines que tiene este proceso pueden ser tan variados como: aportar oxígeno, conseguir una mezcla adecuada, la oxidación de ciertas materias facilitando la floculación o la eliminación de sulfuros, materia orgánica adherida a las arenas, grasas, aceites y sólidos en general. Los equipos de aireación se pueden clasificar en aireadores de superficie, difusores, aireadores de turbina y aireadores especiales.
- Mezclado. Se trata de una de las operaciones más universales teniendo múltiples aplicaciones como mezclar una sustancia con otra, mantener en un reactor la concentración o la temperatura uniforme, romper la estratificación térmica, etc.
- Floculación. Es la aglomeración de materia coloidal coagulada y de materia finamente dividida en suspensión como resultado de la colisión entre partículas.
- Sedimentación. Esta operación unitaria se basa en la eliminación de materia suspendida en una fase líquida por decantación utilizando el hecho de su mayor densidad con respecto al líquido, es decir, por fuerzas gravitatorias. Es el método más comúnmente utilizado en los sistemas de tratamiento de aguas dulces y residuales. En el tratamiento de aguas residuales los principales usos de la sedimentación son para la eliminación de arena y otros sólidos gruesos, de los

sólidos suspendidos antes del tratamiento biológico, y de los sólidos biológicos producidos durante el tratamiento biológico.

- Flotación. Es el proceso de separar partículas y líquidos de poca densidad de la fase líquida en la que se encuentra. Los usos más importantes dentro del campo de tratamiento de aguas son: espesado de fangos, eliminación de grasas y aceites y eliminación de fibras y partículas ligeras. Normalmente se efectúa por introducción de gas (aire) en líquido.
- Filtración. Proceso ampliamente utilizado para la eliminación de partículas que se encuentran normalmente en el agua. El agua atraviesa un medio poroso quedando las partículas acumuladas en la superficie del medio o bien a lo largo de todo su espesor. Los filtros son efectivos para eliminar partículas de todos los tamaños. El efecto visible de este proceso es una disminución en la turbidez aunque, asociado a este hecho, se produce una mejora en la calidad físico-química y biológica del agua dado el amplio abanico de partículas eliminadas.
- Extracción gas-líquido (Air stripping). La utilización de este proceso se limitaba a los tratamientos de aguas residuales ya que la presencia de gases nocivos era raramente asociada al agua para suministro doméstico. Los gases más comúnmente extraídos eran amoníaco, sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y fenol. Hoy en día también se está utilizando la extracción gas-líquido para eliminar pequeñas concentraciones de sustancias orgánicas volátiles de las aguas subterráneas antes de su consumo doméstico y para depurar aguas contaminadas por infiltración desde tanques de almacenamiento de productos químicos y vertederos.
- Procesos de membrana. Se han desarrollado una serie de procesos que utilizan membranas semipermeables como barreras artificiales de separación. Unos ejemplos son la microfiltración, la ultrafiltración y la ósmosis inversa, basados en la separación por aplicación de presión. Estos tres procesos son prácticamente idénticos y difieren en el tamaño de las partículas que separan y las membranas empleadas. También existe una separación por gradiente de concentración denominado diálisis, o una separación por diferencia de potencial eléctrico llamado electrodiálisis.



### 1.3.2 Procesos unitarios químicos

Se conocen como procesos unitarios químicos a aquellos procesos de tratamiento en los que la eliminación o tratamiento del contaminante se realiza por adición de productos químicos o a través de reacciones químicas.

- Adsorción sobre carbón activo. El proceso consiste en hacer pasar el agua a tratar a través de un lecho de carbón que se encarga de retener los contaminantes. Este lecho se va cargando hasta que se satura y pierde la capacidad absorbente. Llegado a este punto se puede optar por desechar el carbón y sustituirlo, o bien, regenerarlo.
- Precipitación. Permite la eliminación de contaminantes por formación de precipitados. Los campos de aplicación más importantes son la eliminación de la dureza del agua de abastecimiento, la eliminación de fosfatos o el tratamiento de aguas residuales industriales para eliminar metales pesados. Los agentes precipitantes más comunes son el hidróxido de calcio, sulfato de aluminio, sulfato férrico y tricloruro de aluminio.
- Coagulación. Es un proceso de desestabilización de partículas coloidales de forma que sea posible el aumento de tamaño de las partículas durante la floculación. Es necesaria la adición de un compuesto químico al que se le denomina coagulante, para que se de dicha desestabilización.
- Oxidación. El objeto de este proceso aplicado en el campo del tratamiento de aguas es transformar sustancias químicas problemáticas en sustancias que no sean peligrosas, es decir, modificar de una forma selectiva las sustancias tóxicas. Los procesos de oxidación química comenzaron utilizando el oxígeno atmosférico, pero actualmente son empleados también compuestos oxidantes como ozono, permanganato potásico, dióxido de cloro y cloro.
- Cambio iónico. Este proceso consiste en el cambio de iones móviles unidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales ácidos o básicos situados en la superficie de un sólido, por iones de carga similar de la disolución con una mayor afinidad por el grupo funcional. Los grupos funcionales en los que tiene lugar el intercambio se encuentran situados sobre la superficie de un sólido, por lo que deben sufrir una transferencia de fase desde el sólido a la solución. El cambio iónico se aplica en la eliminación de la dureza de las aguas subterráneas,

para recuperar materiales valiosos en aguas residuales y para eliminación y recuperación de otras materiales como cromo, cadmio, y sustancias radioactivas.

- Desinfección. Consiste en la destrucción selectiva de los organismos causantes de enfermedades. La diferencia entre desinfección y esterilización es que en el primer proceso no se produce la destrucción de todos los organismos. Actualmente, el método más común de desinfección del agua consiste en la adición de cloro, aunque también puede realizarse mediante otros agentes químicos como por ejemplo dióxido de cloro, ozono o hipoclorito sódico. Otro medio de desinfección es mediante agentes físicos como la aplicación de calor o luz, en especial, luz ultravioleta o bien mediante medios mecánicos o por radiación ya sea electromagnética, acústica o de partículas.

### **1.3.3 Procesos unitarios biológicos**

En estos procesos, la eliminación de contaminantes se lleva a cabo a través de medios biológicos. Se utilizan reacciones asociadas a los organismos vivos, los cuales crecen utilizando los contaminantes del agua como fuente de carbono o de energía. Existen varias clasificaciones para estos procesos, pero se pueden distinguir en dos tipos claramente diferenciados: procesos biológicos de cultivo en suspensión, donde los microorganismos se encuentran en suspensión en un medio líquido, y procesos biológicos de soporte sólido, donde la biomasa se encuentra fija sobre algún soporte sólido.

#### **Procesos biológicos de cultivo en suspensión:**

- Fangos activados. Son procesos aerobios con un gran tiempo de retención celular conseguido mediante una recirculación de fangos. El oxígeno es aportado por medios mecánicos.
- Lagunas aireadas. Son normalmente aerobias pudiéndose combinar con procesos anaerobios. El tiempo de retención celular necesario se consigue con volúmenes de reactor muy grandes. Al igual que en el proceso de fangos activados, el oxígeno se aporta por medios mecánicos.
- Lagunaje. Proceso por el cual las aguas se vierten en estanques de tierra impermeabilizados que pueden tener varios tipos de configuraciones.

Generalmente son extensos y poco profundos y las aguas son tratadas por métodos totalmente naturales. El oxígeno es aportado por reaeración superficial y por la fotosíntesis de algas.

- Eliminación biológica de nutrientes. Son procesos de la familia del de fangos activados pero mucho más complejos ya que para la eliminación de nitrógeno se requiere un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) de fangos activados con una etapa previa anóxica, y para la eliminación de fósforo, se incluye una etapa anaerobia anterior al RCTA.
- Tratamientos anaerobios de cultivo en suspensión. Los procesos se dan cuando no está presente ni oxígeno ni nitrato. El tiempo de retención celular suele ser muy elevado debido a un crecimiento biológico muy bajo. Estos sistemas se podrían distinguir atendiendo al esquema de operación en: mono-etapa, contacto y sistemas múltiples.
- Tratamiento de fangos. Son empleados para la estabilización del fango purgado en exceso que proviene de los tratamientos biológicos y de otros procesos primarios. Todos se efectúan en medio líquido, sin recirculación y pueden ser tanto aerobios como anaerobios.

#### **Procesos biológicos de cultivo fijo o en soporte sólido:**

- Filtros percoladores (lechos bacterianos). Constan de un medio poroso a través del cual se hace pasar el agua a depurar. Este sistema es semejante a una filtración sobre medio poroso, pero se realiza en régimen de no saturación para posibilitar el paso de aire en contracorriente con el agua para que tenga lugar el proceso biológico.
- Contactores biológicos rotativos (RBC). Son procedimientos de depuración biológica en los que la biomasa se fija en un soporte inerte en forma de film biológico. Los sistemas más conocidos son los biocilindros y los biodiscos. El mecanismo está basado en la rotación del soporte donde la biomasa entra en contacto con el sustrato y posteriormente con la atmósfera en la que absorbe el oxígeno, ya que no están totalmente sumergidos en el agua a tratar.
- Filtros verdes. Sistema constituido por un tipo de planta y un suelo que se utiliza para la depuración de aguas residuales. Consiste en la eliminación de los

contaminantes del agua residual por parte del sistema suelo-planta, destacando la eliminación de nutrientes.

- Lechos de turba. Se combinan procesos físico-químicos como la filtración y la adsorción con procesos biológicos asociados a los microorganismos adheridos a la superficie de la turba. El elemento esencial es un lecho de turba a través de cual se percola el agua a tratar. Este lecho se encuentra sobre una fina capa de arena soportada a su vez por una capa de grava. El efluente es recogido por un sistema de drenaje en la base del sistema.
- Procesos anaerobios de biomasa fija. Existen varios sistemas anaerobios de soporte sólido como: filtro anaerobio, lecho en película, lecho fluidizado, lecho de lodos y sistemas mixtos.

## 1.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Los procesos de oxidación avanzada (POA) muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina, posiblemente, constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos muy estables o de baja biodegradabilidad, aguas procedentes de vertidos industriales (industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pintura, etc.), urbanas o simplemente aguas superficiales o subterráneas contaminadas.

Los procesos de oxidación avanzada fueron definidos por Glaze y Chapin en 1987 como procesos a temperatura y presión cercanas a las ambiente que generan unos radicales altamente reactivos (especialmente radicales hidroxilo,  $\text{HO}^\bullet$ ) en cantidad suficiente para producir la purificación de un agua. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan.

Los procesos involucrados poseen una alta factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales hidroxilo. Esta especie de radicales posee propiedades adecuadas para atacar a compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono. La tabla 1.1, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra como

después del flúor, el HO<sup>•</sup> es el oxidante más energético. En la tabla 1.2 se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. De todos modos, se debe destacar que, para que los POA sean eficientes, se han de generar altas concentraciones de HO<sup>•</sup> en estado estacionario debido a la alta inestabilidad de este radical.

Especie	E <sub>0</sub> (V, 25°C)
Flúor	3.03
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno.

Compuesto	HO <sup>•</sup>	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> -10 <sup>11</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>8</sup> -10 <sup>10</sup>	1-10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> -10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>8</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>
Alcanos	10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

Tabla 1.2. Constantes de velocidad (k en L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.

La cinética de reacción es generalmente de primer orden respecto a la concentración de radicales hidroxilo y la concentración de las especies a ser oxidadas.

Los radicales hidroxilos también se caracterizan por su baja selectividad en el ataque a moléculas orgánicas, siendo ésta, una característica muy atractiva para ser utilizado como oxidante en el tratamiento de aguas residuales. Así, son muchos los compuestos orgánicos que son susceptibles de ser degradados mediante dichos radicales. No obstante, algunas de las moléculas orgánicas más simples como los ácidos acético, maleico y oxálico, acetona o derivados clorados simples como cloroformo o tetracloroetano son lentamente atacados por los radicales  $\text{HO}^\bullet$  (Haag y Yao, 1992; Bigda, 1995).

Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con concentraciones menores que 5 g/L de demanda química de oxígeno (DQO). Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante y la mejora en el balance energético del proceso, hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda.

En la figura 1.1 se muestra una clasificación de las distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua, entre ellas los procesos avanzados de oxidación, en función de la carga orgánica y del volumen a tratar.

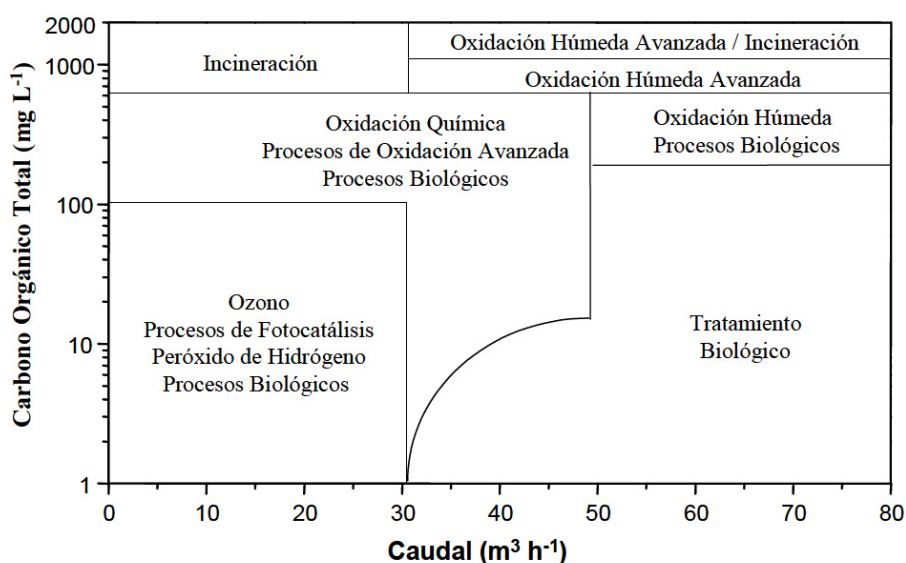


Figura 1.1. Tecnologías de tratamiento de aguas en función del caudal y del COT.

Los POA son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

Los POA presentan una serie de ventajas frente a los tratamientos convencionales las cuales se enumeran a continuación:

- No sólo cambian de fase al contaminante sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante.
- Usualmente no generan barros que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Eliminan compuestos formados por pretratamientos alternativos.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen menos energía que otros métodos.
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos más económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Sirven de pretratamiento para un método biológico.

Por el contrario, también tienen desventajas frente a esos mismos sistemas convencionales de tratamiento como su elevado coste de operación asociado a su alto consumo de energía eléctrica (particularmente si se emplea radiación UV) y el empleo de reactivos caros como peróxido de hidrógeno u ozono.

Aunque los costes sean elevados, el uso de los POA como etapa de pretratamiento para aumentar la biodegradabilidad de las aguas contaminadas puede estar justificado si el biotratamiento es capaz de degradar los intermedios resultantes de los POA. De este modo, una alternativa para abaratar el proceso de depuración consistiría en una primera depuración mediante un POA del agua contaminada y en una segunda etapa, los intermedios generados (más biodegradables que el contaminante original) se someterían

al tratamiento biológico, para llevar a cabo una completa descontaminación del agua a tratar.

Estos procesos de oxidación avanzada tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, foto-Fenton y UV/TiO<sub>2</sub> están total o parcialmente comercializadas.

Existen diversas clasificaciones para estos procesos de oxidación avanzada, pero la más comúnmente utilizada es la que se presenta en la tabla 1.3 atendiendo a si el proceso llevado a cabo es fotoquímico o no.

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) UV/peróxido de hidrógeno UV/O <sub>3</sub> Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III) Foto-Fenton y relacionados Fotocatalisis heterogenea
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	
Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) y relacionados	
Oxidación electroquímica	
Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	
Plasma no térmico	
Descarga electrohidráulica- Ultrasonido	
Oxidación en agua sub/y supercrítica	

Tabla 1.3. Clasificación de los POA.



### **1.4.1 Procesos de oxidación avanzada no fotoquímicos.**

Estos procesos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical hidroxilo, a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía, con excepción de la irradiación luminosa.

#### **Ozonización en medio alcalino.**

El ozono puede reaccionar en forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva, o de una reacción radicalaria favorecida en medio alcalino (rápida y no selectiva). Por lo tanto, la ozonización es sensiblemente más eficiente en medios alcalinos.

#### **Ozono/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

El proceso pretende combinar la oxidación directa y selectiva del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales HO<sup>•</sup> con los compuestos orgánicos. Por lo tanto se logra una mejoría de la ozonización agregando peróxido de hidrógeno ya que es un ácido débil, un poderoso oxidante. El uso de dos o más oxidantes combinados permite aprovechar los posibles efectos sinérgicos entre ellos, lo que produce una destrucción adicional de la carga orgánica.

#### **Reactivo de Fenton**

Las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas son capaces de oxidar compuestos orgánicos debido a la previa formación de radicales HO<sup>•</sup>. Dichos radicales pueden reaccionar por dos vías, la oxidación de Fe(II) (una reacción improductiva) y el ataque a la materia orgánica. Para pH inferior a 3, la reacción es autocatalítica, ya que el Fe(III) descompone el peróxido de hidrógeno en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a través de un mecanismo en cadena.

#### **Oxidación electroquímica**

La aplicación de corriente eléctrica (2-20 A) entre dos electrodos adecuados en agua produce reacciones químicas primarias, con la generación de HO<sup>•</sup>, que oxida luego la materia orgánica. La eficiencia del sistema puede mejorarse por agregado de Fe (II), y el proceso se conoce como electro-Fenton. Si se usa un ánodo de sacrificio de Fe, que

proporciona cantidades estequiométricas de hierro para la reacción de Fenton, el proceso se conoce como peroxicoagulación.

### ***Radiólisis $\gamma$ y procesos con haces de electrones***

Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición de las aguas a tratar a haces de partículas másicas u ondas electromagnéticas de alta energía. Se puede usar rayos  $\gamma$ , rayos X o aceleradores de haz de electrones como los de tipo Van-de-Graaf o los lineales (LINAC). Cuando el haz de electrones penetra en el agua, los electrones pierden energía por colisiones no elásticas con las moléculas de  $H_2O$ , y se generan especies reactivas como  $H^\bullet$  y  $HO^\bullet$ .

### **Plasma no térmico**

El plasma es considerado el cuarto estado de la materia que contiene iones y electrones libres (gas eléctrico). El plasma, puede generarse, en forma no térmica, por una descarga eléctrica o bombardeo de un gas con un haz de electrones de alta energía. Estos plasmas son buenas fuentes de especies reactivas altamente reductoras y oxidantes, como  $O(^3P)$ ,  $HO^\bullet$ ,  $N$ ,  $H$ ,  $NH$ ,  $CH$ ,  $O_3$ , los propios electrones de plasma, etc.

### **Descarga electrohidráulica - Ultrasonido**

Esta tecnología usa ultrasonido de alta potencia (de 15 kHz hasta 1 MHz), y se aprovecha la cavitación electrohidráulica, es decir, el crecimiento y colapsado cíclico de burbujas de gas. El gas implota y se alcanzan temperaturas y presiones locales muy altas (4.000-10.000 K y 1.000-10.000 barios en el centro de las burbujas colapsadas). La degradación de materia orgánica por sonólisis ocurre a través de tres procesos: reacciones de  $H_2O$  supercrítica, pirólisis directa, y reacciones con los radicales generados en el proceso.

### **Oxidación en agua sub/y supercrítica**

Estas técnicas permiten la oxidación de los contaminantes en una mezcla en agua con oxígeno o aire, a altas presiones y temperaturas.

El proceso que opera en condiciones subcríticas es llamado también oxidación en aire húmedo (Wet Air Oxidation o WAO). Se trabaja a presiones entre 10-220 barios y temperaturas entre 150-370 °C. El mecanismo involucra la carbonización primaria de

los sustratos orgánicos y su posterior reacción con  $\text{HO}^\bullet$  producidos en la transformación catalítica del  $\text{O}_2$  disuelto en la superficie del centro carbonoso. El nitrógeno, los halógenos y el azufre son también mineralizados.

La oxidación con agua supercrítica o método OXAS usa agua en condiciones de presión y temperatura superiores que las del punto crítico, entre 450 y 700 °C y presiones cercanas a los 25 MPa. En condiciones supercríticas, disminuye el número de uniones por puentes de hidrógeno, aumenta la solubilidad de los compuestos orgánicos y gases y disminuye la solubilidad de los electrolitos. Por ello, el OXAS posee características que lo llevan a ser un excepcional sistema de tratamiento, con una eficiencia de oxidación mayor que 99,99% en tiempos de contacto muy breves (5-60 segundos).

#### **1.4.2 Procesos de oxidación avanzada fotoquímicos.**

La excelente capacidad de los radicales hidroxilo para oxidar compuestos orgánicos, sugiere también la utilidad de explorar su generación fotoquímica. El uso de luz proporciona varias ventajas en el tratamiento de aguas y efluentes, que no se limitan al aprovechamiento del  $\text{HO}^\bullet$  como oxidante. Aquí se listan algunas de ellas:

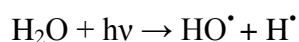
- En algunos casos, es posible utilizar los procesos fotolíticos directos, sin agregar reactivo químico alguno. Este proceso es importante para compuestos que reaccionan lentamente con  $\text{HO}^\bullet$ .
- Evita el uso de  $\text{O}_3$  o reduce su proporción, con la consiguiente reducción de costos, riesgos para la salud y preocupaciones ambientales.
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita el uso de tanques grandes y hace más compactos a los sistemas de tratamiento.
- Evita cambios de pH drásticos (por ejemplo, el  $\text{O}_3$  necesita pH altos)
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una gran variedad de oxidantes y de condiciones de operabilidad.
- Reduce costos operativos ya que requiere un menor consumo de potencia para generar  $\text{HO}^\bullet$ .

Por el contrario, los POA que emplean la energía de la luz no son adecuados para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, o con altas cantidades de sólidos suspendidos, ya que la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

A continuación se presentan distintos tipos de POA fotoquímicos.

### **Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)**

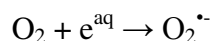
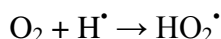
Este proceso aprovecha la irradiación a longitudes de onda más bajas que 190 nm, y usa generalmente lámparas de excímeros de Xe ( $\lambda = 172$  nm). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. Sin embargo, el uso más importante de la radiación UVV es la fotólisis del agua en presencia de luz, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (por ejemplo 0,30 y 0,70 a 185 y 147 nm respectivamente):



También se producen electrones acuosos, pero con bajos rendimientos cuánticos:



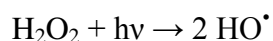
A partir de los radicales primarios se generan rápidamente  $\text{HO}_2^\bullet$  y  $\text{O}_2^{\bullet-}$



Los oxidantes ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y reductores ( $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{e}^{\text{aq}}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones.

### **UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

La rotura de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por fotones cargados con suficiente energía tiene un rendimiento cuántico casi unitario ( $\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0,98$  a 254 nm), y produce casi cuantitativamente dos  $\text{HO}^\bullet$  por cada molécula de peróxido de hidrógeno:



La fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión. Generalmente, estas lámparas emiten luz a 254 nm, pero como la absorción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es máxima a 220 nm, sería más conveniente el uso de lámparas de Xe/Hg, más caras, pero que emiten en el rango 210-240 nm.

Además del  $\text{H}_2\text{O}_2$  otras especies pueden absorber los fotones, y si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Esta eficiencia se ve favorecida en el proceso fotoquímico en medio alcalino, ya que la base conjugada del peróxido de hidrógeno ( $\text{HO}_2^-$ ) tiene una absorptividad mayor.

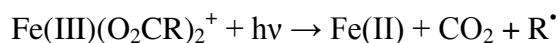
### **UV/O<sub>3</sub>**

La irradiación del ozono en agua produce peróxido de hidrógeno en forma cuantitativa. Éste se fotoliza a su vez generando radicales  $\text{HO}^\bullet$ , y reacciona con el exceso de ozono, generando también esos mismo radicales. Por lo tanto, este método podría considerarse en principio sólo una forma cara de generar  $\text{H}_2\text{O}_2$  y luego  $\text{HO}^\bullet$ , pero en realidad, se trata de una combinación de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ . La ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el peróxido de hidrógeno y por lo tanto puede usarse, para tratar aguas con alto fondo de absorción de UV. La eficiencia es superior a la de  $\text{O}_3$  o UV directa. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de  $\text{O}_3$ , que produce una cantidad adicional de  $\text{HO}^\bullet$  y otros oxidantes, con el consiguiente aumento de la eficiencia.

El uso de ozono implica siempre altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción del ozono remanente, problemas de seguridad y salud, y limitaciones de transferencia de masa por la baja solubilidad del mismo en agua, así como el peligro del escape a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles causados por el burbujeo del reactivo.

### **Ferrioxalato y otros complejos de Fe (III)**

En presencia de ciertos ligandos orgánicos tales como ácidos carboxílicos, el Fe (III) puede formar complejos estables o pares iónicos asociados que tienen bandas de transferencia de carga del ligando al metal en el espectro ultravioleta-visible, son fotoquímicamente activos y generan Fe (II) al ser irradiados:

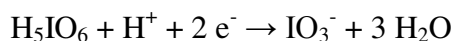


Por ejemplo, el ácido oxálico forma complejos que absorben fuertemente desde 250 hasta 580 nm. La fotólisis del trioxalatoferrato (III) (ferrioxalato, FeOx) se aprovecha para la medición de intensidades de luz, y constituye el actinómetro químico más utilizado. La reacción tiene un alto rendimiento cuántico ( $\phi = 1-1,2$ ), casi independiente de la longitud de onda.

Si se agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la reducción fotoquímica del complejo de Fe (III) se acopla a la reacción de Fenton. Recientemente, Nogueira y Jardim demostraron la alta eficiencia del uso de mezclas iluminadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y FeOx para la fotodegradación de contaminantes orgánicos. El método es útil para tratar aguas con alta absorbancia a  $\lambda < 300$  nm (debido a la elevada absorbancia del ferrioxalato), y permite usar luz solar, lo cual hace a la técnica muy atractiva desde el punto de vista económico. Los reactivos son muy solubles en agua, no existen limitaciones de transferencia de masa, el proceso es de bajo costo y el oxidante es accesible.

### UV/Peryodato

El ácido peryódico,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , y el peryodato,  $\text{IO}_4^-$ , son oxidantes fuertes:



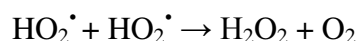
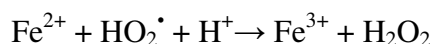
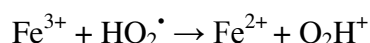
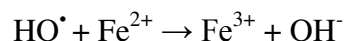
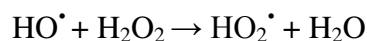
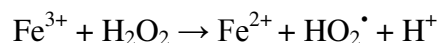
La irradiación de soluciones de peryodato con luz UV corta genera radicales ( $\text{IO}_3^\bullet$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{IO}_4^\bullet$ ) y otras especies oxidantes ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{O}_3$ ). El ataque a contaminantes orgánicos se vuelve así menos selectivo pero más eficiente. El mecanismo es bastante complejo, pero con esta técnica se puede destruir una amplia variedad de compuestos en bajas concentraciones. Para una mejor efectividad del reactivo, las aguas deben tener baja absorbancia. En este proceso hay que tener en cuenta la descarga de compuestos de yodo, de los cuales  $\text{I}_2$  y  $\text{I}^-$  son los más tóxicos, pero aun así de baja toxicidad. Por otra parte, el yodo se puede recuperar por intercambio iónico, para regenerar el peryodato electroquímicamente.

### Foto-Fenton

La reacción Fenton fue observada por primera vez en 1894 por H. J. Fenton, quien reportó que las mezclas de soluciones de  $\text{Fe}^{+2}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  podían oxidar al ácido tartárico. Cuarenta años más tarde Haber y Weiss propusieron que el agente oxidante generado en

la reacción de Fenton era el radical hidroxilo. Posteriormente, Barb y col. en una serie de trabajos sobre la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ , expandieron y revisaron el mecanismo originalmente propuesto por Haber y Weiss, proveyendo lo que hoy se llama mecanismo “clásico” o de “radical libre” de Fenton, que involucra la producción de radical  $\text{HO}^\bullet$  como etapa clave.

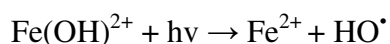
El proceso foto-Fenton se encuentra englobado en los procesos de fotocátalisis homogénea que son definidos conceptualmente por la IUPAC como los procesos en los que tanto el fotocatalizador como las demás especies reactivas se encuentran en el mismo estado físico. Por tanto, en el caso de aplicaciones para el tratamiento de aguas, el catalizador debe estar disuelto. En este contexto el proceso foto-Fenton es un claro ejemplo de fotocátalisis homogénea y está basado, como se acaba de comentar, en la reacción Fenton, a la que se aumenta su eficiencia mediante iluminación (se permite el uso de longitudes de onda desde 300 nm hasta el visible), que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de  $\text{Fe}^{3+}$ . El  $\text{Fe}^{2+}$  fotogenerado produce radicales hidroxilo adicionales. El proceso es catalítico ya que el  $\text{Fe}^{2+}$  oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , se reduce de nuevo a  $\text{Fe}^{2+}$  por acción de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo que no son nada selectivos en su reactividad, por lo que se espera que en la mayoría de los casos se generen una gran variedad de productos de reacción. Las concentraciones de Fe (II) a emplearse pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional y si se usan radiaciones menores que 360 nm, se puede aprovechar la producción de  $\text{HO}^\bullet$  por fotólisis del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A continuación se presentan reacciones que tienen lugar durante el proceso:



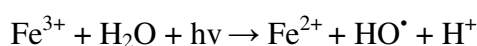
Si bien se forma el radical  $\text{HO}_2^\bullet$  durante la reacción Fenton, este radical es menos reactivo que el radical  $\text{HO}^\bullet$  frente a la materia orgánica y por consiguiente no es considerado una especie oxidante determinante en los sistemas Fenton.

El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, llegan a aparecer precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de  $\text{Fe}^{2+}$  disponible. En condiciones ácidas (pH 2-4) estos reactivos son unos poderosos oxidantes de compuestos orgánicos, y tienen una actividad catalítica máxima aun pH de 2,8 aproximadamente, donde se alcanza la mayor concentración de la principal especie fotoactiva ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ). Esta especie es la más importante debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Por lo tanto, si tenemos en cuenta la siguiente reacción en la que aparece esa especie fotoactiva comentada anteriormente,



las reacciones del proceso foto-Fenton pueden resumirse principalmente en las siguientes:



La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo. No obstante, a partir de una determinada cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo. La concentración de peróxido de hidrogeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la



turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del  $\text{Fe}^{2+}$  con radicales hidroxilo. Varios autores han propuesto una relación molar óptima,  $\text{H}_2\text{O}_2$ /hierro, entre 10 y 25.

Comparado con otros oxidantes el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es barato, seguro, fácil de manejar y no proporciona una amenaza perdurable al ambiente ya que es rápidamente descompuesto a  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ . De la misma forma, el hierro es barato, seguro, ambientalmente benigno y muy abundante en la naturaleza. Por lo tanto este método es eficiente con la desventaja de que debe agregarse  $\text{H}_2\text{O}_2$  continuamente, ya que es el reactivo limitante, y de que se deben mantener condiciones ácidas. Otro aspecto relevante que restringe la aplicabilidad del mismo se debe al hecho de que generalmente al final del tratamiento es preciso neutralizar el agua previamente a su descarga y por tanto se generan fangos conteniendo  $\text{Fe}^{3+}$ .

La reacción de foto-Fenton se introdujo a principios de los 90 como tecnología de tratamiento de aguas residuales. Más tarde, se aplicó esta técnica en aguas que contenían diferentes contaminantes como plaguicidas, clorofenoles, productos farmacéuticos, efluentes textiles o de la industria papelera, etc. En las últimas décadas, la reacción Fenton y sus reacciones relacionadas, han probado ser técnicas eficaces y potencialmente económicas para el tratamiento de contaminantes químicos.

Existen, además del proceso clásico de foto-Fenton, otros métodos muy relacionados llamados procesos tipo foto-Fenton. La modificación más simple consiste en cambiar el estado de oxidación del hierro añadiendo a la solución sales de  $\text{Fe}$  (III). En otros casos, también se pueden cambiar las sales de hierro por otros metales como  $\text{Cu}$  (II) o  $\text{Cr}$  (III) que son capaces de producir reacciones similares a las descritas para el hierro.

### **Fotocatálisis heterogénea ( $\text{TiO}_2$ /UV)**

El término “fotocatálisis” fue introducido en los años 30 y desde entonces, ha sido utilizado a menudo en la literatura científica mundial para designar las reacciones catalíticas que ocurren exclusivamente bajo la acción de la luz. De hecho, en el año 2002, la IUPAC propuso la actual definición de fotocatalisis, que en su acepción más simple denota la aceleración de una fotorreacción por la absorción de radiación por parte de una especie fotosensible, que, en este caso, es el catalizador. Por otro lado, también la IUPAC define fotocatalizador como: “catalizador capaz de producir, tras

absorción de luz, transformaciones químicas de los reactivos. El estado excitado del catalizador interactúa repetidamente con los reactivos formando intermedios de reacción y regenerándose tras cada ciclo de dichas interacciones.”

Desde un punto de vista histórico, se considera que la primera publicación que aparece sobre el proceso de fotocátalisis heterogénea aplicado a la descontaminación de agua se debe a Carey en 1976. Desde entonces la evolución de este proceso para el tratamiento de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferentes en el desarrollo del mismo. En una primera etapa, aproximadamente entre 1976 y 1985, solo unos pocos grupos científicos trabajan sobre el mismo y con escasas publicaciones ya que no se ve una aplicación concreta clara. En una segunda etapa, a partir de mediados de la década de los 80 y hasta los primeros años de la década de los 90, y coincidiendo con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales, se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua. El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación que enfocan su interés hacia este proceso. En esta situación, a inicios de los 90, los procesos fotocatalíticos se llegaron a considerar como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, como resultado de optimistas extrapolaciones de los resultados obtenidos en años anteriores. La tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90, es una especie de antítesis de la etapa anterior. Aquí se tiene una profusión de resultados contradictorios, alternándose tanto trabajos de investigación básica como aplicada, que llevaron a una discusión con respecto a las posibilidades reales de aplicación del proceso debido, sobre todo, a la baja eficiencia cuántica y a la lenta cinética del proceso global de degradación. La cuarta etapa, en la que nos encontramos actualmente, se caracteriza por una perspectiva más conservadora en la que la tecnología asociada se está focalizando hacia unas determinadas aplicaciones que parecen prometedoras. Ya no se piensa que el proceso de fotocátalisis, tal y como se conoce y se define en la actualidad, pueda ser algo universal, pero sí en cambio que existen determinadas aplicaciones concretas en las que la tecnología que se encuentra en proceso de desarrollo puede resultar viable y competitiva.

El concepto de fotocátalisis heterogénea se basa en el uso de un sólido semiconductor de banda ancha ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ , óxidos de hierro,  $\text{ZnS}$ , etc.) en suspensión bajo irradiación (visible o UV) para generar una reacción en la interfase sólido/líquido o

sólido/gas. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Por definición, el catalizador debe de poder ser reutilizado después de actuar en el sistema de oxidación-reducción sin sufrir cambios significativos.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores y, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ . A continuación se presenta una tabla con algunos compuestos semiconductores que podría emplearse en procesos fotocatalíticos.

<b>Compuesto</b>	<b>Energía de salto de banda (eV)</b>	<b>Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)</b>
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO <sub>2</sub>	3.9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365
TiO <sub>2</sub>	3.2	387
WO <sub>3</sub>	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Tabla 1.4. Relación de fotocatalizadores más investigados.

Las aplicaciones de procesos fotocatalíticos con rendimientos cuánticos máximos se han registrado siempre con  $\text{TiO}_2$ , que presenta una elevada estabilidad química, lo que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, además de ser muy estable ante la fotocorrosión, ser inocuo y tener un bajo coste. Este fotocatalizador también presenta la ventaja de poder utilizar la radiación UV solar, debido a que la separación energética entre sus bandas de valencia y de conducción permite que los fotones de longitud de

onda inferior a 387 nm tengan energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador. El dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y broquita, siendo las dos primeras las más comunes y la anatasa la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales.

El catalizador Degusta P-25 es la forma más activa (mezcla híbrida de aproximadamente 20% rutilo y 80% anatasa) de entre todas las disponibles y generalmente proporciona mejores eficiencias de degradación.

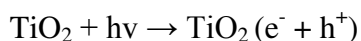
La excitación del catalizador puede tener lugar de dos formas:

- Por excitación directa del catalizador, de manera que éste es el que absorbe los fotones en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez inyectan electrones en el semiconductor.

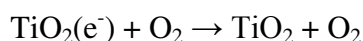
En este trabajo final de máster se trata sólo el primer caso, ya que es el más general y de mayor aplicación en fotocátalisis heterogénea.

Los orbitales moleculares de los catalizadores, tienen una estructura de banda. Las bandas de interés en la fotocátalisis son la banda ocupada de valencia (BV) y la banda desocupada de conducción (BC), separadas entre sí por una energía denominada “distancia energética entre bandas”. Cuando iluminamos el semiconductor con luz ( $h\nu$ ) de mayor energía que la distancia energética entre bandas, un electrón pasa desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco creados, tienen una vida media de nanosegundos. En ese pequeño intervalo de tiempo migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas mientras que los pares electrón/hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie y en el seno de la partícula.

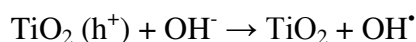
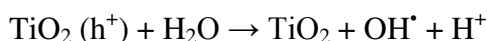
El dióxido de titanio, absorbe radiación en el UV cercano ( $\lambda < 380$  nm) generando los pares electrón/hueco, ya mencionados, de acuerdo a la siguiente ecuación.



En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del fotocatalizador y bajo la radiación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor. Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción siendo el oxígeno el principal aceptor de electrones ya que normalmente, estos procesos se llevan a cabo en medios aerobios.



Los huecos, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua o con iones  $\text{OH}^-$ , generando radicales  $\text{OH}^\bullet$ .



Como consecuencia, el agua y el oxígeno resultan elementos esenciales en el proceso, no existiendo degradación alguna en su ausencia de los mismos.

Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso produciéndose así la degradación de los mismos.

En la siguiente figura se esquematiza el proceso de fotocatálisis heterogénea que se acaba de analizar sobre una partícula de dióxido de titanio que actúa como catalizador.

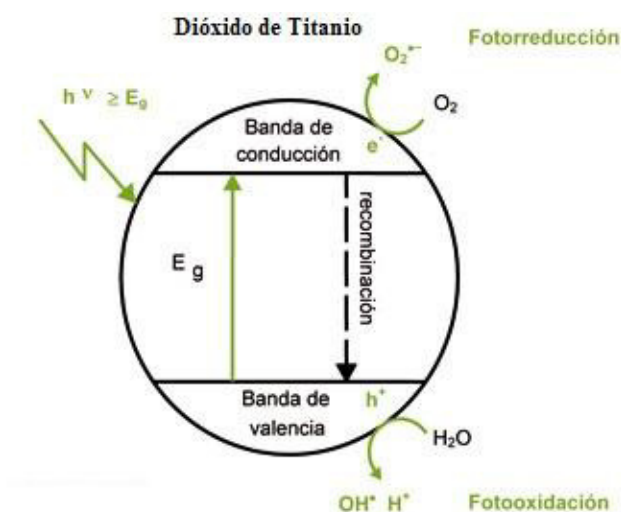


Figura 1.2. Proceso fotocatalítico. Representación esquemática de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .

Muchos son los parámetros que influyen en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado tanto de forma cualitativa como cuantitativa y resultan decisivos en la eficiencia global de las reacciones:

- pH. El proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ya que afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar. Esto se refleja en la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.
- Concentración de catalizador. El óptimo es aquella concentración a la cual todas las partículas se encuentren iluminadas y no exista un exceso que haga efecto pantalla. En el caso del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, el intervalo de concentraciones óptimo, para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones es de entre 0.1 y 5.0 g/L.
- Intensidad de la radiación. La influencia de la intensidad de la radiación en la velocidad de reacción se refleja en la figura 1.3. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de  $e_{bv}^-$  y  $h_{bc}^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevante para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar.

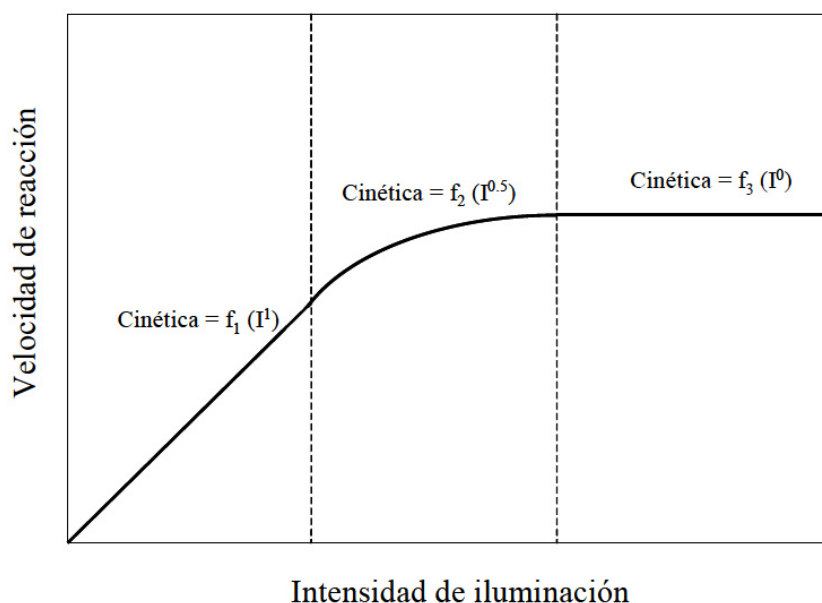


Figura 1.3. Variación de la cinética de reacción en proceso fotocatalítico.

- Naturaleza y concentración del contaminante. Una de las ecuaciones más sencillas y usadas para describir la cinética del proceso fotocatalítico es la de Langmuir-Hinshelwood:

$$(dC/dt)_{\text{inicial}} = -k K C / (1 + K C)$$

Esta ecuación es una función implícita de la concentración y representa una transición gradual desde un comportamiento de primer orden a otro de orden cero al aumentar la concentración C. Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, el catalizador, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de k y K. Estos parámetros son también muy sensibles a la naturaleza del contaminante.

- Diseño del reactor. Los parámetros derivados del diseño y tipo del reactor juegan un importante papel en el resultado final de la reacción. Factores como geometría, óptica, distribución de luz o tipo de flujo, influyen en el rendimiento final del proceso.
- Aditivos. Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocátalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de degradación del contaminante. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante.
- Oxidante. Los oxidantes, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el orden siguiente:  $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ .

El principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación  $e^-/h^+$  y la potenciación, en la interfase semiconductor/electrolito, de la transferencia electrónica para capturar los electrones y/o huecos fotogenerados y hacerlos reaccionar con las especies en disolución. La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocátalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se intentado diversas estrategias como la modificación del semiconductor, el uso de un

sistema de semiconductores acoplados, o el uso de fotocatalizadores soportados con aplicación de potenciales eléctricos. A pesar de estas limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en el dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas son adecuadamente elevados en muchos casos.

En los últimos años, los procesos de degradación fotocatalítica han ganado importancia en el área del tratamiento de las aguas residuales, puesto que permiten la mineralización completa de las mismas bajo unas condiciones de operación suaves con respecto a la temperatura y la presión. Existen varios trabajos que han demostrado la ventaja que supone la aplicación de procesos de oxidación fotocatalítica que permiten el uso efectivo de la luz solar para la irradiación, lo cual debe dar lugar a un ahorro considerable desde el punto de vista económico especialmente para aquellas operaciones que se realizan a gran escala.

En cuanto a ventajas, la fotocatálisis heterogénea es un sistema efectivo para multitud de compuestos. En muchos casos se produce una completa mineralización del carbón orgánico a dióxido de carbono. Además si se desea se puede aumentar la eficacia generadora de radicales hidroxilo añadiendo peróxido de hidrógeno a la solución a tratar. Como semiconductor se puede utilizar el  $\text{TiO}_2$ , material semiconductor más resistente a la corrosión química y a la fotocorrosión. Al mismo tiempo es un material seguro y de bajo coste. Además, este semiconductor tiene un interés especial, ya que, debido a sus características propias, puede aprovechar los rayos ultravioleta naturales. Este recurso natural es tan abundante y económico que, aún así, merece la pena utilizarlo. Al contrario que otras partículas semiconductoras, que hacen uso de fracciones más grandes del espectro solar, el  $\text{TiO}_2$  no se degrada en los ciclos catalíticos repetidos de los que constan las fotocatálisis heterogéneas. Al igual que el proceso foto-Fenton, puede usar la luz solar como energía radiante y el aire como oxidante, por lo tanto es a coste cero.

Presenta el inconveniente de la separación del catalizador de la disolución, así como el ensuciamiento del mismo por materia orgánica, tanto absorbida como en suspensión.



## **1.5 COMBINACIÓN DE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA Y TRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS RESIDUALES.**

Cada uno de los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos desarrollados para el tratamiento de aguas residuales, tienen distintas limitaciones en cuanto a su aplicabilidad, efectividad y coste. En este contexto, los procesos biológicos convencionales no dan siempre resultados satisfactorios, especialmente cuando se aplican al tratamiento de aguas residuales industriales, ya que muchas de las sustancias orgánicas producidas por las industrias químicas son tóxicas o resistentes al tratamiento. Por lo tanto, una opción viable para el caso de estas aguas residuales biológicamente persistentes, puede ser el uso de tecnologías avanzadas basadas en la oxidación química.

En general, un método de oxidación química con el fin de alcanzar la completa mineralización de los contaminantes resulta ser costoso puesto que los productos intermedios de oxidación que se forman durante el tratamiento, tienden a ser cada vez más resistentes a su degradación total por vía química. Además, todos ellos suponen un consumo de energía y de reactivos químicos que son mayores cuanto más prologado es el tratamiento.

Una alternativa muy atractiva consistiría en la aplicación de estos procesos de oxidación química como una etapa previa al verdadero tratamiento con objeto de convertir los compuestos orgánicos contenidos inicialmente en el agua a tratar a intermedios más biodegradables, que serían tratados a posteriori en un proceso de oxidación biológica. En cuanto a este punto, son muchos los estudios que demuestran un cambio en la biodegradabilidad de una corriente residual sometida a una oxidación química previa.

El pre-tratamiento químico debe ser altamente selectivo hacia aquellas fracciones menos biodegradables de las aguas residuales, dejando así las especies más biodegradables intactas para el posterior tratamiento biológico. Por desgracia, el mecanismo dominante a través del cual la mayoría de los POA degradan los contaminantes orgánicos, es la formación de radicales hidroxilo que son altamente reactivos pero nada selectivos como ya se ha comentado en el apartado anterior.

De todos modos, hay casos en los que la oxidación química previa tiene poco efecto o incluso puede llegar a ser perjudicial en las propiedades del efluente original, a pesar de ser conceptualmente ventajoso. Esto se debe a una serie de razones como las que se nombran a continuación:

- Formación de intermedios estables que son menos biodegradables que las moléculas iniciales.
- Falta de selectividad durante el pre-tratamiento químico para atacar preferentemente a las fracciones del agua residual más biorresistentes.
- Selección pobre de las condiciones de tratamiento. Por ejemplo, una oxidación previa excesiva daría lugar a la generación de un efluente con escaso valor metabólico para los microorganismos.
- No llevar a cabo ninguna acción para eliminar el exceso de oxidante y/o catalizador usado en determinados esquemas de oxidación. Compuestos tales como el ozono y el peróxido de hidrógeno, metales, óxidos de metal y sales metálicas (catalizadores en muchos procesos), son normalmente tóxicos para los microorganismos.

Estas limitaciones subrayan la necesidad de establecer una metodología de investigación paso a paso que tenga en cuenta dichos efectos. Se requieren, pues, estudios detallados con respecto al efecto de las condiciones de operación en las propiedades iniciales de la corriente de pre-tratamiento (tiempo de contacto, tipo, dosis y toxicidad del oxidante y/o catalizador, temperatura, etc.). Tales investigaciones necesitan el uso de herramientas analíticas, aclarar los mecanismos de reacción y cinéticas, y la evaluación del pre-tratamiento químico en la biodegradabilidad empleando diversas técnicas de determinación de la biodegradabilidad y la toxicidad (Amat et al., 2003, 2007).

Como se ha comentado anteriormente, el papel principal del pre-tratamiento químico consiste en la oxidación parcial de las partes biológicamente persistentes para dar lugar a intermedios de reacción biodegradables. El porcentaje de mineralización debe ser mínimo durante la etapa de pre-tratamiento con objeto de evitar un gasto innecesario de agentes químicos y de energía, logrando así reducir los costes de operación. Aunque si el tiempo fijado de pre-tratamiento es demasiado corto, los intermedios de reacción generados podrían ser aún muy similares estructuralmente hablando a los componentes iniciales no biodegradables. Las variables que se emplean comúnmente para describir la

oxidación química es la reducción del valor de parámetros tales como la concentración de carbono orgánico total (COT) y la demanda química de oxígeno (DQO). En cuanto a la etapa biológica, el efecto que el tratamiento parcial mediante procesos químicos ha producido sobre las propiedades del efluente se evalúa normalmente mediante:

- Ensayos de biodegradabilidad.
- Ensayos de toxicidad.
- Estudios integrados en los que el efluente parcialmente tratado se alimenta a un post-tratamiento biológico.
- La combinación de todas las anteriores.

Los cambios en la biodegradabilidad pueden evaluarse determinando las relaciones entre  $DBO_5/DQO$  y  $DBO_5/COT$ , y comparando los valores de las muestras parcialmente tratadas con aquellos pertenecientes al efluente original. Estas relaciones muestran un índice aproximado sobre la proporción de las sustancias orgánicas presentes en las aguas residuales que son biodegradables bajo condiciones aerobias. Además del análisis de la DBO, la biodegradabilidad en saturación de aire puede también evaluarse mediante ensayos de respirometría y de Zahn-Wellens. Los análisis de biodegradabilidad anaerobia son menos comunes y normalmente miden la velocidad de producción de biogás (por ejemplo el ensayo potencial de metano bioquímico). Por otro lado, en otros estudios se ha determinado también la toxicidad aguda en microorganismos de agua dulce como son la *Daphnia magna* y *Selenastrum capricornutum*, y en microorganismos marinos como la *Vibrio fischeri*.

Es importante, tener en cuenta que durante la oxidación química pueden formarse intermedios de reacción más tóxicos para los sistemas biológicos que el compuesto original, y que diferentes procesos de oxidación pueden dar lugar a productos intermedios diferentes.

Es evidente que el estudio de aguas residuales reales se ve inevitablemente comprometido por la cantidad y calidad de información que se pueda obtener; la composición exacta del efluente original es difícil de conocer, la identificación de los intermedios de reacción es prácticamente inviable y las cinéticas deben basarse en medidas de COT o DQO. Por otro lado, los estudios con efluentes modelo proporcionan información útil con respecto a los estados iniciales del pre-tratamiento químico. Sin

embargo, esta información no puede aplicarse directamente a aguas residuales reales dadas las grandes diferencias existentes entre efluentes reales y modelo. Se considera que la unión entre ambos extremos requiere una serie de estudios experimentales comenzando por disoluciones modelo, antes de abordar efluentes reales más complejos, como se da en el caso de este trabajo final de máster.

Dentro del tratamiento de aguas residuales mediante la combinación de los procesos químicos y biológicos, resulta muy importante tener en cuenta cómo las características de cada tratamiento individual pueden mejorar la destrucción de un contaminante persistente. Entre estas características se encuentra la selección del oxidante químico a utilizar. Muchos estudios han demostrado un aumento en la destrucción del compuesto persistente y en su mineralización eventual mediante procesos de oxidación avanzada, incluyendo las combinaciones UV/peróxido de hidrógeno, UV/ozono, peróxido de hidrógeno/ozono y fotocátalisis, comparados con tratamientos de oxidación convencionales. El resto de características a tener en cuenta son, la habilidad de oxidación del proceso químico, su potencial para formar productos intermedios tóxicos, cambios en el comportamiento del contaminante, la elección del agente biológico, la comparación entre diferentes cultivos, la comparación entre cultivos aclimatados y no aclimatados, el uso de cultivos monoespecíficos, cultivos anaerobios, etc. En los últimos años diferentes autores han desarrollado también el sistema de combinación de diferentes POA y procesos biológicos para el tratamiento de diversos plaguicidas considerados como prioritarios por la UE.

Hay que tener en cuenta también, que las aguas residuales contienen sustancias que compiten con el contaminante objetivo por el agente oxidante, tales como otros compuestos orgánicos e inorgánicos y materia orgánica natural. Esto provoca una disminución en la eficiencia del proceso de oxidación química. Incluso en efluentes que contienen un contaminante objetivo predominante, la oxidación del mismo puede dar lugar, rápidamente, a la formación de múltiples productos intermedios que pueden también competir por el agente oxidante. Además, estos intermedios pueden provocar el descenso de la eficiencia global del proceso de oxidación, ya que estas especies presentan una menor reactividad hacia los radicales hidroxilo u otros oxidantes. El uso de POA comparados con otros oxidantes químicos alternativos como puede ser el cloro, hace que descienda la posibilidad de que se formen productos intermedios tóxicos, debido al empleo de oxidantes que contienen oxígeno.

La combinación entre los procesos químicos y biológicos presenta una dificultad adicional para operar de manera eficiente una planta a gran escala, como es que el oxidante químico y el cultivo biológico no entren en contacto indebidamente. Por ejemplo, altas concentraciones de peróxido de hidrógeno pueden provocar un efecto negativo sobre los microorganismos, sin embargo concentraciones relativamente bajas no representan ningún problema. Es también muy importante tener en cuenta el tiempo de reacción en el proceso de oxidación química, ya que cuando un proceso biológico recibe un efluente excesivamente degradado químicamente, los productos altamente oxidados tienen un valor metabólico mínimo para los microorganismos. En la degradación de intermedios fácilmente biodegradables pueden gastarse grandes dosis de oxidante, reduciendo la eficiencia global del sistema.

A lo largo de los últimos 20-25 años se ha llevado a cabo una extensa e intensa investigación en el campo de la oxidación química como pre-tratamiento de las aguas residuales, y más concretamente, en el uso específico de los POA. Estos estudios cubren un amplio espectro de contaminantes procedentes de la industria, considerando desde disoluciones modelo con sustancias individuales, hasta efluentes reales conteniendo una mezcla de varias sustancias persistentes. Sin embargo, un estudio sistemático como el que se recoge en este trabajo final de máster, que incluya el uso de contaminantes modelo o puros, aguas residuales con contaminantes comerciales, determinación de parámetros químicos (globales como DQO y COT y más precisos como la cromatografía líquida) y operación a escala laboratorio y a escala de planta piloto de POA es realmente poco habitual.

Por consiguiente, en esta memoria se presenta la aplicación de la tecnología de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea y homogénea) para un posible acople a un tratamiento biológico posterior de aguas residuales conteniendo una mezcla de tres plaguicidas utilizados en los cultivos de caña de azúcar en Colombia.



## **2. OBJETIVOS**

## **2. OBJETIVOS**

El objetivo general de este proyecto es mejorar la calidad del agua en zonas agrícolas de Colombia, especialmente en zonas donde se cultiva la caña de azúcar como principal fuente de riqueza de la población. Esto suele coincidir con zonas especialmente desfavorecidas donde el control sanitario de las aguas es escaso y no existe posibilidad de instalaciones de depuración que supongan un coste elevado. Indirectamente por tanto, se está planteando como objetivo principal contribuir a la sostenibilidad del medio ambiente (7º objetivo del Milenio). Además, se pretende mejorar la salud de la población de la zona que puede tener acceso a aguas potencialmente contaminadas por plaguicidas como el Diurón, el 2,4 D y la Ametrina, que son plaguicidas altamente tóxicos, persistentes en el suelo, aguas superficiales y aguas subterráneas. Estos compuestos generan alta morbilidad, y está demostrado que afectan al medio ambiente y a los seres vivos.

En este trabajo final de máster se estudiará el uso combinado de procesos avanzados de oxidación empleando energía solar, con tecnologías de tratamiento biológico aerobio para la eliminación de los contaminantes seleccionados. De este modo, el efluente del tratamiento completo puede alcanzar una calidad apta para la reutilización del agua (según RD 1620/2007). Todo ello se realizará en primer lugar a escala de laboratorio y posteriormente se trasladarán los resultados a plantas piloto. Los ensayos realizados en Colombia a escala de planta piloto aportaran una visión real del problema, y colaborarán en la realización de experiencias in situ con aguas contaminadas de la zona. Todas estas acciones se realizarán con el objetivo final de seleccionar la mejor solución entre diferentes tratamientos de oxidación avanzada y procesos biológicos de aguas residuales que permita mejorar la depuración.

Como objetivos específicos se plantean:

- Determinar la posibilidad de fotólisis de los plaguicidas.
- Evaluar la viabilidad de la fotocátalisis solar con dióxido de titanio para la degradación de los plaguicidas seleccionados y determinar las mejores condiciones de tratamiento.



- Analizar la viabilidad del proceso foto-Fenton para la degradación de los plaguicidas seleccionados y seleccionar las condiciones de tratamiento más adecuadas. Estudiar la posibilidad de realizar este proceso en condiciones próximas a la neutralidad para aumentar la viabilidad de su aplicación reduciendo los costes de reactivos.
- Determinar el grado de detoxificación alcanzado con los tratamientos aplicados.
- Detectar los principales compuestos intermedios de degradación generados durante el proceso y relación con la detoxificación asociada al tratamiento.
- Optimizar el proceso de degradación más favorable en escala de planta piloto con objeto de su posible aplicación en aguas reales.



### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

##### 3.1.1 Plaguicidas

Los plaguicidas o agroquímicos son sustancias químicas o mezclas de sustancias, destinadas a matar, repeler, atraer, regular o interrumpir el crecimiento de seres vivos considerados plagas. Las sustancias empleadas en este trabajo como plaguicidas son denominados más concretamente como herbicidas. Los herbicidas son sustancias químicas capaces de parar bruscamente o inhibir el desarrollo o la actividad vital de los vegetales, mediante el ataque a una o más funciones vitales, obteniendo como resultado la muerte de los mismos. En este trabajo se han empleado tres herbicidas (2,4-D, Ametrina y Diurón) para el estudio de su degradación en disolución acuosa. A continuación se recogen las propiedades de cada uno de ellos.

##### 2,4-D

El herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, (2,4-D), compuesto químico de la familia fenoxi, es utilizado en el cultivo de la caña de azúcar en época de pre y post-emergencia (antes y después de la aparición de malezas), su formulación (dosis y combinación con otros herbicidas) depende de las malezas, clima y factores ecológicos.

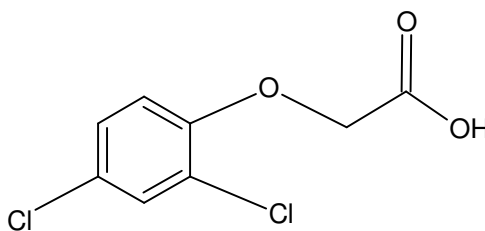


Figura 3.1. Molécula de 2,4-D.

Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Profiamina, Aqua-Kleen, Barrage, Lawn-Keep, Malerbane, Planotox, Plantgard, Savage, Salvo, Weedone,

Weedtrine-II. El primero de ellos (Profiamina 720 SL®) es el empleado en este trabajo para los ensayos realizados en Colombia. Su composición es la siguiente:

- Ingrediente Activo: Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético, 720g/L de formulación a 20°C, equivalente a 864g/L en forma de sal dimetilamina.
- Ingredientes aditivos: C.S.P. 1 litro.

Se clasifica como pesticida de uso general, ligeramente toxico de clase III para exposición oral; pero de clase I, altamente toxico para exposición a los ojos causando serias irritaciones, según la EPA en E.U. Presenta toxicidad moderada en forma de ácido, la dosis oral de LD50, está en el rango de 375 a 666 mg/kg en ratas, 370mg/kg en micos y 320 a 1000 mg/kg en cerdos de guinea. La dosis LD50 por contacto es de 1500 mg/kg en ratas y 1400 mg/kg en conejos. El contacto prolongado en humanos por vías respiratorias causa tos, ardor, mareo y pérdida temporal de coordinación muscular. Otros síntomas de envenenamiento pueden ser fatiga y debilidad con nauseas. Algunas formulaciones son altamente toxicas para algunos peces, por ejemplo la LC50 para matar truchas está en rangos de 1.0 y 100 mg/L, dependiendo de la formulación utilizada. Interfiere en el normal crecimiento de las plantas, siendo tóxico para la mayoría de cosechas, especialmente algodón, tomates, remolacha y árboles frutales.

#### Propiedades físicas

<b>Apariencia</b>	Polvo blanco
<b>Nombre químico</b>	Ácido (2,4-diclorofenoxy)
<b>Formula molecular</b>	$C_8H_6O_3Cl_2$
<b>Numero CAS</b>	94-75-7
<b>Peso molecular</b>	221.04 g/mol
<b>Solubilidad en agua</b>	900 mg/L a 25 °C (ácido)
<b>Solubilidad en otros</b>	Etanol; dietil eter; tolueno;
<b>Punto de fusión</b>	140.5 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.02 mPa a 25 °C (ácido)
<b>Coefficiente de adsorción:</b>	20 (ácido)

Tabla 3.1. Propiedades físicas del 2,4-D.

## Diurón

El compuesto 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (Diuron), figura 3.2, es un herbicida derivado de la urea que se utiliza en los cultivos de caña de azúcar, algodón, maíz, sorgo, papa, espárrago, uva, plátano, cítricos y piña. Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Crisuron, Diater, Di-on, Pirex, Karmex y Unieron. Para el estudio realizado en este trabajo fin de máster, se ha empleado como contaminante comercial Karmex® en los ensayos realizados en Colombia. Este compuesto contiene como ingrediente activo Diurón (80%) y el 20% restante figuran como ingredientes aditivos e inertes.

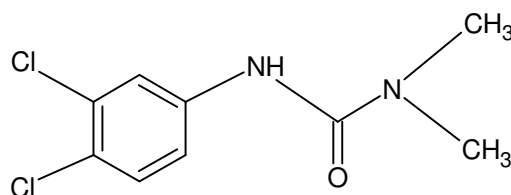


Figura 3.2. Molécula de Diurón.

El Diurón es un plaguicida de uso general, la EPA lo clasifica con toxicidad clase III, ligeramente tóxico para mamíferos. La dosis oral para ratas de LD50 es 3400 mg/kg. Se han notado algunos signos de depresión del sistema nervioso central a altos niveles de exposición. Organizaciones no gubernamentales indican que ocasiona irritación gastrointestinal. En la piel y ojos, produce metahemoglobinemia y se considera agente teratogénico y cancerígeno. Este hecho ha llevado a que en algunos países europeos como Rusia y Suecia esté prohibido su uso por razones de salud.

Es ligeramente tóxico para las aves. El LC50 es aproximadamente 5000 ppm para patos silvestres. El LC50 (48 horas) en peces esta en el rango de 4.3 ppm a 42 ppm y para invertebrados acuáticos el rango está entre 1 a 2.5 ppm.

### Propiedades físicas

<b>Apariencia</b>	Compuesto cristalino coloreado
<b>Nombre químico</b>	N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetil urea
<b>Formula molecular</b>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ON <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>Numero CAS</b>	330-54-1
<b>Peso molecular</b>	232,9 g/mol
<b>Solubilidad en agua</b>	42 mg/L a 25 °C
<b>Solubilidad en otros compuestos</b>	en acetona, benceno
<b>Punto de fusión</b>	158 – 159 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.41 mPa a 25 °C
<b>Coeficiente de adsorción</b>	480

Tabla 3.2. Propiedades físicas del Diurón.

### **Ametrina**

La Ametrina, miembro de la familia química de la Triazina, es un herbicida que inhibe la fotosíntesis y otros procesos enzimáticos. Se utiliza para controlar las malas hierbas en los cultivos de la piña, caña de azúcar, plátano, maíz y papa. También se utiliza como desecante para las alubias secas y las papas.

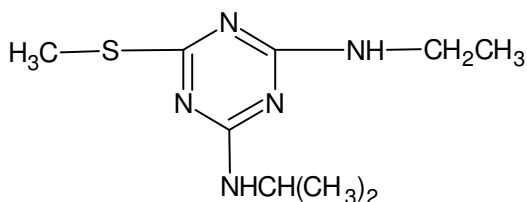


Figura 3.3. Molécula de Ametrina.

Se encuentra como principio activo en los productos comerciales Evik, Ametryne, Ametrex, Gesapax, G34162, Trinatox-D (una combinación con 2,4-D), Crisazina-Crisatrina Kombi (una combinación con el atrazine), Doruplant, Mebatryne, y Amephyt y Agrogen. La Ametrina puede estar disponible también como un concentrado emulsivo o un polvo humectable. El compuesto comercial empleado para realizar los ensayos en la planta piloto de los laboratorios de Colombia es Agrogen®. Se clasifica como pesticida de uso general, ligeramente toxico de clase III según la EPA.

La Ametrina es ligeramente tóxica para los seres humanos. Los síntomas de la exposición aguda a altas dosis incluyen náusea, vómito, diarrea, la debilidad del músculo y salivación, además de ser irritante para los ojos, la piel y la zona respiratoria. El LD50 oral de la Ametrina es 508 mg/kg para las ratas y 945 mg/kg para los ratones. El LC50 para las ratas que inhalan la Ametrina durante cuatro horas es mayor que 2.2 mg/L de aire. El LD50 cutáneo es mayor que 3.100 mg/kg para las ratas y 8.160 mg/kg para los conejos. Los estudios animales indican que el consumo de cantidades grandes de este compuesto sobre un período largo del tiempo hace daño al hígado. Para los peces es poco tóxica siendo el LC50 para la trucha de 8.8 mg/L al estar expuesta durante 96 horas, de 4.1 mg/L para el pez Sol y de 14.1 mg/L para los peces dorados. La Ametrina es altamente tóxica para los crustáceos y moluscos.

El tiempo de vida media en el suelo es de 70 a 250 días, dependiendo del tipo de suelo y de las condiciones atmosféricas. La pérdida se debe principalmente a la degradación microbiana y este compuesto se mueve vertical y lateralmente en el suelo debido a su alta solubilidad en el agua.

#### Propiedades físicas

<b>Apariencia</b>	Polvo blanco
<b>Nombre químico</b>	2-(etilamina)-4-isopropilamina-6-metil-thios-
<b>Formula molecular</b>	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S
<b>Numero CAS</b>	834-12-8
<b>Peso molecular</b>	227.3 g/mol
<b>Solubilidad en agua</b>	185 mg/L a 25 °C
<b>Solubilidad en otros</b>	acetona (610), metanol (510), tolueno (470),
<b>Punto de fusión</b>	84-85 °C
<b>Presión de vapor</b>	0.365 mPa a 20 °C
<b>Coefficiente de adsorción</b>	No está disponible

Tabla 3.3. Propiedades físicas de la Ametrina.

Junto con los herbicidas comerciales empleados en la preparación de la mezcla contaminante, se suman dos aditivos que ayudan a mejorar la efectividad y eficiencia de aplicación de los anteriores herbicidas.



## Aditivos.

### – Inex-A®

Este aditivo es un coadyuvante no iónico usado como surfactante, humectante, penetrante, dispersante, emulsificante y controlador de espuma.

<b>Ingredientes Activos</b>	<b>26.37 %</b>
Alquil polietar alcohol etoxilado	88.06 g/L a 20°C
Alquil poliglicol	62.85 g/L a 20°C
Aril plietoxietanol	112.76 g/L a 20°C
<b>Ingredientes Aditivos</b>	<b>73.63 %</b>

Tabla 3.4. Ingredientes activos y aditivos del Inex-A®.

Los ingredientes activos cumplen con las normas de regulación de la EPA. Este aditivo se clasifica en la categoría toxicológica IV siendo ligeramente tóxico. Produce irritación en ojos de conejo (de acuerdo a la aplicación de Kay D. Calandra). En cuanto a la sensibilidad en piel humana, no causa ninguna irritación, sin embargo se deben conservar las medidas de control para el manejo de este tipo de productos. Sus componentes no iónicos tienen una biodegradabilidad superior al 98%. Es tóxico para peces, algas y dafnias, aunque manteniendo las condiciones adecuadas de manejo, no deben esperarse problemas ecológicos.

### Propiedades físicas

<b>Apariencia</b>	a 25°C líquido de color azul claro
<b>Punto de llama (Flash Point)</b>	N.A.
<b>Propiedades explosivas</b>	No es explosivo
<b>Peso específico</b>	1.01 a 1.08 g/mL aproximadamente
<b>Tensión superficial al 0.1 %</b>	25-27 dinas/cm
<b>Solubilidad en agua a 25°C</b>	162g/100 ml. aproximadamente
<b>pH de la solución acuosa al 10%:</b>	6.8 - 7.8
<b>Solubilidad</b> Aceites minerales Aceites vegetales Solventes orgánicos Agua	Dispersable Dispersable Dispersable Soluble

Tabla 3.5. Propiedades físicas del Inex-A®.

– Cosmo-aguas®

Polvo soluble regulador de pH y de la dureza de aguas de uso agrícola.

<b>Ingredientes Activos</b>	<b>%</b>
Citratos reguladores de pH	44.5%
Edetatos Quelatantes	55.5%
Total:	100%

Tabla 3.6. Ingredientes activos del Cosmo-aguas®.

Este aditivo también se clasifica en la categoría toxicológica IV siendo ligeramente tóxico y produce irritación en ojos de conejo. En cuanto a la sensibilidad en piel humana, no causa ninguna irritación, sin embargo se deben conservar las medidas de control para el manejo de este tipo de productos. Para peces, algas y dafnias este aditivo también es tóxico.

#### Propiedades físicas

<b>Apariencia:</b>	a 25°C Polvo soluble de color blanco
<b>Punto de llama (Flash Point):</b>	150 a 200 °C
<b>Peso específico:</b>	1.05 aproximadamente.
<b>Propiedades explosivas:</b>	No relevante
<b>Solubilidad en agua a 25°C:</b>	162g/100 mL aproximadamente
<b>pH de la solución al 10% en agua destilada:</b>	4.6 aproximadamente.
<b>Solubilidad</b>	
Aceites minerales	N.A
Aceites vegetales	N.A
Solventes orgánicos	N.A
Agua	Soluble

Tabla 3.7. Propiedades físicas del Cosmo-aguas®.

### 3.1.2 Materiales y reactivos empleados para ensayos en la UPV (Alcoy).

#### Reactivos químicos

- 2,4-D ( $C_8H_6O_3Cl_2$ ) reactivo químicamente puro
- Ácido clorhídrico (HCl)
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ )
- Agua de red
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Ametrina ( $C_9H_{17}N_5S$ ) reactivo químicamente puro
- Catalasa
- Cloruro potásico (KCl)
- Cloruro sódico de alta pureza (NaCl)
- Dióxido de titanio Degussa P25 ( $TiO_2$ )
- Disolución estándar de pH (pH 4)
- Disolución estándar de pH (pH 7)
- Diurón ( $C_9H_{10}ON_2Cl_2$ ) reactivo químicamente puro
- Ftalato ácido de potasio ( $C_8H_5KO_4$ )
- Helio Praxair
- Hidróxido sódico (NaOH)
- Metanol ( $CH_3OH$ )

- Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )
- Sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ )

## **Materiales**

- Barras imantadas de agitación
- Cartuchos de extracción Lichrolut EN 200mg
- Cuentagotas
- Cubetas de toxicidad
- Espátula
- Filtros de  $0.45\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro
- Gradillas
- Guantes de látex
- Jeringuillas de plástico
- Matraces aforados de 50 y 250 mL
- Micropipetas de 1 y 5 mL
- Pipetas de 5, 10 y 50 mL
- Probetas de 50, 100 y 250 mL
- Pipeteadores
- Tiras de papel de medición por comparación colorimétrica de peróxidos
- Tubos de ensayo

- Varilla
- Vasos de precipitados de 50, 100, 250 y 500 mL
- Viales de DQO
- Viales de COT
- Vidrio de reloj

### **3.1.3 Materiales y reactivos empleados para ensayos escala planta piloto en Universidad del Valle (Colombia).**

#### **Reactivos químicos**

- 2,4-D ( $C_8H_6O_3Cl_2$ ) comercial, (Profiamina 720 SL®)
- Ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ )
- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ )
- Agua de red
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Ametrina ( $C_9H_{17}N_5S$ ) comercial, (Agrogen®)
- Cloruro potásico (KCl)
- Cosmo-aguas®
- Dicromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Dióxido de titanio Degussa P25 ( $TiO_2$ )
- Disolución estándar de pH (pH 4)

- Disolución estándar de pH (pH 7)
- Diurón ( $C_9H_{10}ON_2Cl_2$ ) comercial, (Karmex®)
- Ftalato ácido de potasio ( $C_8H_5KO_4$ )
- Hidróxido sódico 1N (NaOH)
- Inex-A®
- Metanol ( $CH_3OH$ )
- Óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$ )
- Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ )
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )
- Sulfato de mercurio ( $HgSO_4$ )
- Sulfato de plata ( $AgSO_4$ )

## **Materiales**

- Barras imantadas de agitación
- Recipientes de 250 mL para toma de muestras
- Cubetas de cuarzo
- Cuentagotas
- Espátula
- Filtros de 0.45  $\mu m$  de tamaño de poro
- Gradillas
- Guantes de látex

- Matraces aforados de 50, 250, 500, 1000 y 2000 mL
- Microjeringa de 50  $\mu$ L, cromatografía HPLC
- Micropipetas de 1 y 5 mL
- Pipetas de 5, 10 y 50 mL
- Probetas de 50, 250, 500 y 1000 mL
- Pipeteadores
- Tiras de papel de medición por comparación colorimétrica de peróxidos
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitados de 50, 100, 250 y 500 mL
- Viales de DQO
- Viales de COT
- Vidrio de reloj

## 3.2 EQUIPOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

### 3.2.1 Equipos analíticos empleados para ensayos en la UPV (Alcoy).

#### pH-metro

El pH-metro empleado es el modelo microPH 2002 de la marca CRISON. Está equipado con electrodos de pH de vidrio, electrodo de referencia y compensador de temperatura.



Figura 3.4. pH-metro.

#### Balanza analítica

La balanza analítica empleada es de la marca comercial SARTORIUS. Se ha empleado para la medida de las sustancias sólidas y tiene un rango de medida de hasta 200 g con una sensibilidad de 0.1 mg.





Figura 3.5. Balanza analítica.

### **Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)**

Para obtener el COT de las muestras recogidas se ha empleado un analizador de Carbono Orgánico Total Shimadzu modelo TOC-VCSH. Este equipo permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida, equipado con automuestreador.

Está compuesto por una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta 950 °C, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno, un analizador automático y un detector de infrarrojo no dispersivo conectado a un registrador.



Figura 3.6. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).

### **Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC)**

El seguimiento de la degradación de los plaguicidas se realizó por cromatografía líquida mediante el equipo Perkin Elmer Hitachi XL Autosystem, modelo D-7000, que viene acompañado de un detector diodo-array y automuestreador y se utilizó una columna de fase reversa LiChrosphere 100 RP-18.



Figura 3.7. Cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC).

### **Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)**

El cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS) utilizado es de la marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010. Se ha empleado una columna Meta.X5 de la marca Teknokroma de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro y recubrimiento interno (fase estacionaria) de 0.25  $\mu\text{m}$ , entrecruzada y químicamente ligada con polisiloxano conteniendo silfenileno. El espectrómetro de masas posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura.



Figura 3.8. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).

### **Analizador de Demanda Química de Oxígeno (DQO)**

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) de las muestras extraídas se ha determinado empleando tubos Corning de vidrio Pirex de 16x100 mm con 10 mL de capacidad, de calidad óptica, donde se produce la digestión de la muestra a analizar. Los tubos, se colocan en un bloque termorreactor MERCK modelo TR 300 con controlador automático de la temperatura.



Figura 3.9. Termorreactor.

El análisis de los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se ha realizado empleando un fotómetro modelo Spectroquant® Photometer Nova 60. Su rango de medida está entre 0.001 UA y 1.000 UA y presenta una resolución de 0.001 UA. Está equipado con unas celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y para cubetas redondeadas de 16 mm.



Figura 3.10. Fotómetro.

### **Luminómetro**

Para las mediciones de toxicidad por bioluminiscencia se empleó un luminómetro BioFix® Lumi. Este equipo dispone de un detector Ultra Fast Single Photon Counter (gama espectral 380-630nm).



Figura 3.11. Luminómetro.

### **Respirómetro de fangos activos**

Para los ensayos de toxicidad también se utiliza un respirómetro de fangos activos Modelo BM3-LAB de la marca Neurtek provisto con un reactor biológico de 1 L de capacidad y con un sensor de oxígeno disuelto de tipo polarográfico (WTW – Cell Oc).



Figura 3.12. Respirómetro de fangos activos.

### **3.2.2 Equipos analíticos empleados para ensayos escala planta piloto en Universidad del Valle (Colombia).**

#### **pH-metro**

El pH-metro empleado es el modelo HI 98160 perteneciente a la marca comercial HANNA. Es un equipo portátil y tiene medidor y registro de pH/ORP con GLP. También incorpora una sonda para la medición de la temperatura.

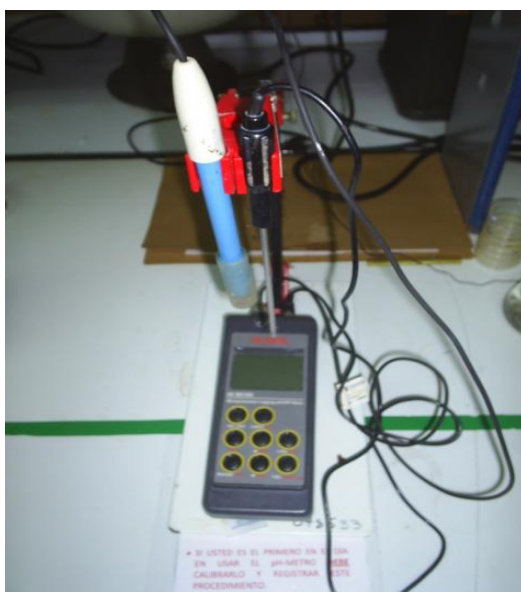


Figura 3.13. pH-metro

#### **Balanza analítica**

La balanza electrónica de tipo analítico, es de la marca comercial SARTORIUS, al igual que la empleada en la UPV. Se ha empleado para la medida de las sustancias sólidas y tiene un rango de medida de hasta 200 g con una sensibilidad de 0.1 mg.

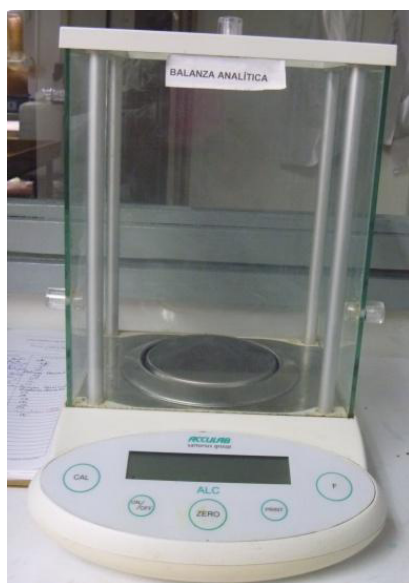


Figura 3.14. Balanza analítica.

### **Centrifugadora**

Para centrifugar las muestras se utilizó una centrifugadora clínica de sobremesa modelo IEC. Tiene control de velocidad variable y acepta una amplia variedad de rotores horizontales. El dispositivo viene equipado con 6 rotores de 15 mL de capacidad para cada uno de ellos pudiendo acoplar también rotores de 50 mL. La velocidad máxima de rotación es de 7100 rpm.



Figura 3.15. Centrifugadora.



### **Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)**

Se ha empleado un analizador de Carbono Organico SHIMADZU modelo TOC-VCPH ASI-V Automatic Sample, el cual permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra. Al igual que el equipo utilizado en los laboratorios de la UPV, está compuesto por una válvula de inyección automática, un horno, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa para alógenos, un deshumidificador, entrada y salida del gas para la combustión catalítica, un analizador automático y un detector de infrarrojo no dispersivo conectado a un registrador.



Figura 3.16. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).

### **Cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC)**

La cuantificación de los herbicidas se llevó a cabo en un HPLC Hewlett-Packard de la serie 1100, con sistema de datos Chemstation, desgasificador Hewlett-Packard G1322A y sistema cuaternario Hewlett-Packard G1311A. El detector de este equipo es de UV con longitud de onda variable. El inyector es manual con loop fijo de 20 $\mu$ L, y la columna empleada es una Alltech Econosil C18 (250x46 mm), para un tamaño de partícula de 0.5  $\mu$ m.





Figura 3.17. Cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC).

### Sensor UV

Para la medición de la radiación acumulada en los ensayos en planta piloto, se empleó un sensor UV ACADUS S50 con monitor FMC-3000 de Desin Instruments.



Figura 3.18. Sensor UV.

### Termorreactor

El termorreactor utilizado para llevar a cabo los ensayos de DQO es de la marca Hach Company, modelo 45600-00 COD Reactor.



Figura 3.19. Termorreactor.

### Espectrofotómetro

En los análisis de DQO se empleó un espectrofotómetro UV-1800 SHIMADZU UV-VIS. Tiene un rango de longitud de onda de (190,1100) nm, un ancho de banda espectral de 1nm, está compuesto por un sistema fotométrico de haz doble y tiene un rango fotométrico de (-4, 4) abs de absorbancia y (0%, 400%) de transmitancia. Está controlado por el software (UVProve) donde a través de un ordenador se recoge y registra toda la información.



Figura 3.20. Espectrofotómetro.

### 3.3 REACTOR SOLAR.

#### 3.3.1 Escala laboratorio.

##### Simulador Solar.

El simulador solar empleado en los experimentos es de la marca Abet Technologies, modelo Sun 2000. Está equipado con una lámpara de Xenon que puede trabajar hasta a 550 W e iluminar un área de hasta 156 x156 mm produciendo un espectro uniforme que simula la luz solar. La vida típica de esta lámpara es de 1500 horas. Posee un ventilador de refrigeración e incorpora un obturador electrónico con temporizador digital.



Figura 3.21. Simulador solar.

#### 3.3.2 Escala planta piloto.

##### Colectores Cilindro-Parabólico Compuestos (CPC)

Los colectores Cilindro-Parabólicos Compuestos (CPC) surgieron en los años 70 y han resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones solares de fotocátalisis. Estos dispositivos estáticos están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico y han aportado una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración.

Gracias al diseño de su superficie reflectante, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo se encuentra iluminada.

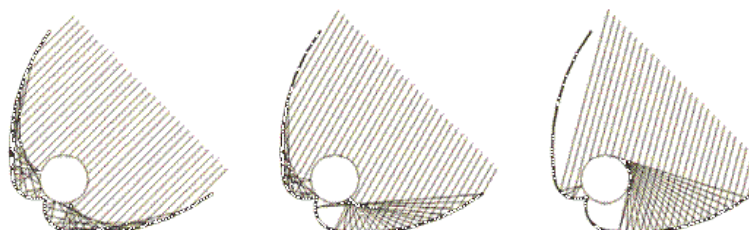


Figura 3.22. Radiación solar reflejada en un colector CPC.

Aunque estos colectores CPC no poseen seguimiento solar alguno, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta unos 10 soles gracias a la forma geométrica de su superficie reflectiva. En caso de aplicaciones térmicas, con una orientación adecuada, pueden conseguirse unas 7 horas de aprovechamiento solar efectivo diario, siendo necesario corregir su orientación cada 3 ó 4 días. La eficiencia máxima de captación anual, para colectores estáticos sin seguimiento, se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal semejante a la latitud del lugar de emplazamiento. Cabe mencionar que Colombia está situada en el ecuador terrestre por lo que la inclinación del CPC es prácticamente nula sin ser necesaria la corrección de la orientación mencionada anteriormente.

La forma tubular del reactor permite una fácil impulsión y distribución del agua a tratar, simplificando la parte hidráulica de la instalación. El diámetro del tubo es uno de los parámetros de diseño más importantes, ya que es importante garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso fotocatalítico. Normalmente, los diámetros empleados están entre 25 y 50 mm ya que diámetros mayores favorecen un excesivo volumen sin iluminar, con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso y diámetros menores aumentan considerablemente las pérdidas de carga.

Los reflectores CPC están generalmente hechos de aluminio pulido ya que el principal objetivo de la superficie reflectante es dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de la misma y evitar pérdidas. La estructura puede ser un simple marco soporte del fotorreactor con tubos conectados.

La planta piloto CPC empleadas para realización de este trabajo final de máster están formadas por reflectores fabricados con aluminio altamente anodizado y reactores fotocatalíticos de vidrio tipo Pyrex.

Por otro lado, debe existir un contacto gas-líquido para asegurar la presencia del suficiente oxígeno disuelto en el agua para permitir la completa oxidación de todos los contaminantes orgánicos. El gas puede ser oxígeno puro, aire u otro oxidante y ha de ser añadido o introducido en el sistema en forma continua porque el nivel de saturación de oxígeno disuelto en el agua normalmente no es suficiente para llevar a cabo el proceso de oxidación y, una vez consumido, éste se detiene.

Algunas de las ventajas de estas tecnologías de sistemas solares CPC son las siguientes: son simples, económicas, fáciles de usar y requieren una baja inversión inicial. Además, proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un rango de concentración próximo a uno  $(FC) = 1$ .

### **Planta piloto 40 L.**

La planta piloto de fotocatálisis empleada para realizar los ensayos de este trabajo está situada en una terraza dentro de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle, en Cali (Colombia). Es una planta piloto de colectores CPC, y como puede observarse en la figura 3.23, está formada por tres módulos, aunque solamente se han empleado dos de ellos, debido al volumen de agua a tratar y para de ese modo, tener un módulo en disposición en caso de avería de alguno de los activos.



Figura 3.23. Planta piloto de 40 L.

Cada módulo dispone de 10 tubos de vidrio SCHOTT Duran® con un diámetro exterior de 32 mm, un espesor de 1.2 mm y una longitud de 1.2 m. Estos módulos están conectados en serie y disponen de un tanque de recirculación con capacidad para 100 L, donde el agua que atraviesa los módulos de CPC queda dispuesta para ser bombeada de nuevo al sistema tras haberse aireado. La planta está equipada con una bomba magnética de 1 Hp para impulsar el fluido. Con la disposición descrita, el volumen total irradiado es de 16.51 L y la superficie total irradiada es de 2.412 m<sup>2</sup>.

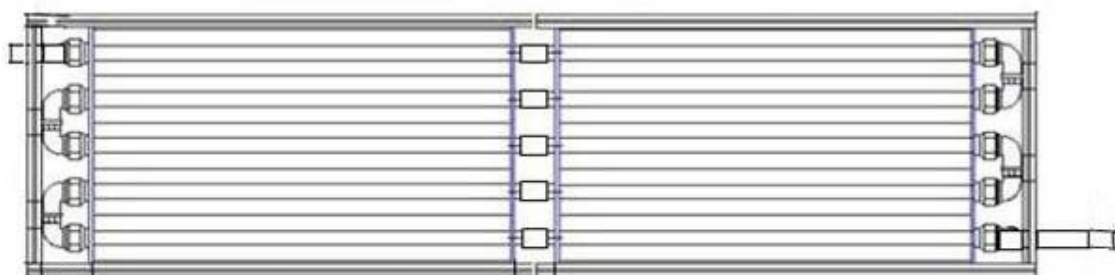


Figura 3.24. Esquema de uno de los módulos de la planta piloto de 40 L.



Para la medición de la radiación acumulada en los ensayos llevados a cabo en esta planta piloto, se empleo un radiómetro Acadus S50 que consta de un sensor UV de teflón y un monitor FMC-3000 de Desin Instruments.

### **3.4 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA CONTAMINANTE.**

#### **3.4.1 Mezcla de plaguicidas grado reactivo químico puro.**

Las concentraciones de los plaguicidas a las que se va a trabajar en el desarrollo de este proyecto se ajustan a las que contiene el agua de lavado empleada por los agricultores en el cultivo de caña de azúcar. De este modo, se pretenden simular unas condiciones lo más cercanas a las que se dan en la realidad.

<b>Plaguicidas</b>	<b>Concentración (mg/L)</b>
Diurón	30
2,4-D	50
Ametrina	50

Tabla 3.8. Concentraciones de trabajo para cada uno de los plaguicidas.

Para los experimentos que tienen lugar en el simulador solar se emplean los plaguicidas de grado reactivo químico puro. Es necesario preparar un volumen de 250 mL de la mezcla de plaguicidas a las concentraciones que se han mostrado anteriormente. De este modo, se pesan en la balanza analítica 7.5 mg de Diurón, 12.5 mg de 2,4-D y otros 12.5 mg de Ametrina para llevarlos a un matraz aforado de 250 ml y enrasar el mismo con agua destilada. Una vez el matraz se encuentre perfectamente enrasado, se deja durante unos minutos en agitación para facilitar la disolución de los compuestos.

#### **3.4.2 Mezcla de plaguicidas comerciales.**

En este caso se preparan 40 litros de la mezcla de los tres plaguicidas comerciales a las mismas concentraciones que para el caso anterior, para realizar los experimentos a escala de planta piloto. Además, a esta mezcla se le añaden dos aditivos que también

son empleados en los cultivos de caña de azúcar para ayudar en la solubilidad de los plaguicidas y regular el pH.

En primer lugar se realiza una solución madre de cada uno de los contaminantes por separado, para posteriormente extraer una alícuota de esa solución y diluirla hasta los 40 litros necesarios para poner en funcionamiento la planta piloto. De esta forma se obtendrá la concentración deseada a partir de una solución mucho más concentrada. Las concentraciones a las que se va a trabajar para cada uno de los plaguicidas comerciales son idénticas a las que se han mencionado en el apartado anterior: 30, 50 y 50 mg/L respectivamente para el Diurón, el 2,4-D, y la Ametrina .

Los plaguicidas comerciales empleados tienen unas concentraciones o riquezas de partida determinadas. El Diurón posee una riqueza del 80% en peso ya que se encuentra en estado sólido con una apariencia de polvo blanquecino. El 2,4-D y la Ametrina, siendo líquidos, tienen unas concentraciones de 720 g/L y 500 g/L respectivamente.

Partiendo de estos datos, se preparará un litro de cada uno de los contaminantes como solución madre. Además, a la solución que contenga el Diurón se le añadirá también el aditivo Cosmo-agua®, así como la solución de 2,4-D se complementará con el aditivo restante, Inex-A®.

A continuación se presenta la forma de preparar las soluciones madre y las concentraciones obtenidas en las mismas para cada uno de los herbicidas, además de la cantidad a añadir de aditivos con los que se va a trabajar en la planta piloto de detoxificación solar:

#### **Diurón.**

Se disuelven 2 gramos del compuesto comercial en un matraz de 1 litro obteniendo una concentración de 1600 mg/L.

Para obtener una concentración de 30 mg/L en 40 litros se deben extraer 0.750 litros de la solución anteriormente preparada.



#### **2,4-D.**

Se diluyen 10 mL del compuesto comercial en un matraz de 1 litro obteniendo una concentración de 7200 mg/L.

Para obtener una concentración de 50 mg/L en 40 litros se deben extraer 0.278 litros de la solución anteriormente preparada.

#### **Ametrina.**

Se diluyen 20 mL del compuesto comercial en un matraz de 1 litro obteniendo una concentración de 10000 mg/L.

Para obtener una concentración de 50 mg/L en 40 litros se deben extraer 0.200 litros de la solución anteriormente preparada.

#### **Inex-A®**

Se diluye 1 mL del compuesto comercial en el matraz donde se ha de preparar la solución madre de 2,4-D.

#### **Cosmo-aguas®**

Se disuelven 0.7 gramos del compuesto comercial en el matraz donde se ha de preparar la solución madre de Diurón.

## **3.5 FOTOCATÁLISIS SOLAR A ESCALA LABORATORIO.**

Antes de llevar el agua residual a la planta piloto de laboratorio, se debe estudiar el efecto que produce cada uno de los métodos que van a ser empleados en un volumen de 250 mL. Los métodos fotocatalíticos que principalmente se estudian en este trabajo final de máster son fotocátalisis heterogénea y foto-Fenton.

### **3.5.1 Fotocatálisis heterogénea**

Se depositan 250 mL de la mezcla de los tres plaguicidas puros en un vaso de precipitado previamente medidos con ayuda de un matraz aforado. Seguidamente se añade el reactivo catalizador, que en este caso es dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25). Se han realizado ensayos a concentraciones distintas de catalizador para evaluar el comportamiento del proceso. Estas concentraciones son de 100, 250 y 500 mg/L por lo que se deben añadir respectivamente 25.0, 62.5 y 125.0 mg de dióxido de titanio, a los 250 mL de la muestra a tratar. A continuación se lleva el vaso de precipitado al simulador solar y mediante un agitador magnético se deja en agitación continua durante el tiempo de tratamiento. Para descartar una posible adsorción de los plaguicidas sobre la superficie del catalizador, que afectaría a los resultados obtenidos, se lleva a cabo un control de oscuridad. Este proceso consiste en llevar 250 mL de la muestra problema junto con el catalizador a un lugar totalmente oscuro donde no interfiera ningún haz de luz y mantener la mezcla en agitación durante el mismo tiempo de tratamiento que en los procesos anteriores.

### **3.5.2 Foto-Fenton**

Del mismo modo que en la fotocátalisis heterogénea, se depositan 250 mL del agua a tratar en un vaso de precipitados. En el método foto-Fenton también se realizan distintos ensayos modificando un parámetro como en este caso es el pH. Se evaluará el comportamiento de este proceso a su pH óptimo (2.8) y a un pH cercano a la neutralidad (7). Para ajustar el pH de la muestra a tratar se adiciona HCl 0.1M, hasta llegar al valor

de pH=2.8. Por el contrario, para aumentar el pH de la muestra se adicionará NaOH. Seguidamente se añade al vaso de precipitados 6.25 mg de hierro en forma de sal de  $Fe^{2+}$ , para este caso se emplea sulfato de hierro ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). De esta forma se tiene una concentración de 5 ppm de hierro. Seguidamente se lleva el vaso de precipitados al simulador solar y se añade mitad de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno necesario para oxidar los compuestos contaminantes del agua residual. A continuación se presenta la forma de calcular dicha cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno:

En primer lugar se calcula la  $DQO_{teórica}$  del agua que va a ser tratada para una vez conocida, calcular la concentración de oxígeno (expresada en mmol/L) necesaria para oxidar los contaminantes del agua:

$$\frac{DQO_{teórica}}{PM(O_2)} = X_1 \text{ mmol } O_2/L$$

De acuerdo a la siguiente reacción:  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ , la concentración de peróxido de hidrógeno será:

$$[H_2O_2] = X_1 \cdot PM(H_2O_2) \cdot 2 = X_2 \text{ mg/L}$$

Teniendo en cuenta el volumen de la muestra ( $V_{muestra}$ ) y la densidad del peróxido de hidrogeno ( $\rho_{H_2O_2}$ ), el volumen estequiométrico necesario de peróxido de hidrógeno para degradar los compuestos presentes en la muestra será:

$$V_{H_2O_2} = \frac{X_2 \cdot V_{muestra}}{\rho_{H_2O_2}}$$

Tras añadir el peróxido de hidrógeno, se dejan los 250 mL en agitación continua durante el tiempo de tratamiento.

Antes de analizar los parámetros de DQO y COT, se debe comprobar que en la muestra no existe peróxido de hidrógeno, ya que afecta a los resultados de esos análisis. Para ello se emplea catalasa, una enzima capaz de neutralizar formas derivadas del oxígeno como el  $H_2O_2$  que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto convirtiendo el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular. Para poder emplear

dicha enzima se debe ajustar el pH de la muestra a un pH=7 mediante NaOH, ya que la catalasa se inactiva a pH superiores a 8 e inferiores a 5. Una vez ajustado el pH se añade 0.01g de catalasa a la muestra, y se lleva a un agitador hasta observar la desaparición de las burbujas formadas por la descomposición del peróxido de oxígeno.

### **3.6 FOTOCATÁLISIS SOLAR ESCALA PLANTA PILOTO.**

Una vez obtenidos los resultados de ensayos a escala laboratorio, los mismos métodos de oxidación avanzada descritos anteriormente se llevan a escala de planta piloto para comprobar su eficiencia a distinta escala.

Antes de comenzar el ensayo en planta piloto, se debe asegurar que tanto el interior de los tubos de vidrio de Pirex como el depósito de almacenamiento están completamente limpios y libres de cualquier reactivo o residuo de ensayos anteriores a fin de que esos restos de material no intervengan en el proceso que se va a llevar a cabo.

En primer lugar se vierte el volumen a tratar de la mezcla contaminante compuesta por los tres plaguicidas en el depósito de almacenamiento y se pone en funcionamiento la bomba durante un tiempo suficiente para la total homogeneización de dicha mezcla. Todo ello se realiza con la planta cubierta por manto protector de color negro para evitar que la luz solar se ponga en contacto con el agua y de este modo, impedir que dé comienzo algún tipo de reacción fotolítica.

Una vez la mezcla esté completamente homogénea, se ha de tomar una muestra inicial para obtener una caracterización del agua a tratar y poder observar la posterior evolución de la degradación al someterse al tratamiento. Seguidamente, se añaden los reactivos dependiendo del tipo de proceso fotocatalítico, se descubre la planta quitando el manto protector, para que la luz incida en el reactor fotocatalítico y se pone en marcha el radiómetro a fin de que se inicie el recuento de la radiación incidente en la planta piloto.

Cada cierto intervalo de radiación acumulada se toma una muestra para, como ya se ha mencionado, seguir a posteriori, la evolución de la degradación de los contaminantes

mediante cromatografía líquida de alta resolución y analizando parámetros como el pH, el COT o la DQO.

Una vez finalizado el ensayo, tras tomar la última muestra, se desconecta el radiómetro y la bomba. Se extrae el agua tratada de la planta piloto, y se le hace circular agua limpia conectando de nuevo la bomba para que arrastre las partículas que hayan quedado adheridas sobre las paredes de los tubos de vidrio y de este modo se limpien todos los conductos. Se repite este procedimiento hasta que la planta quede completamente limpia y lista para ser utilizada de nuevo.

### **3.6.1 Fotocatálisis heterogénea**

Al igual que para los ensayos a escala laboratorio, se realizan distintas pruebas variando la concentración de reactivo químico ( $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25), a 100 mg/L y 250 mg/L. Por lo tanto, en estos experimentos se añadirán respectivamente 4 g y 10 g para alcanzar las concentraciones mencionadas de dióxido de titanio.

También se estudia la adición de óxido férrico en la fotorreacción con  $\text{TiO}_2$  para buscar una posible mejora en la eficiencia del proceso, teniendo en cuenta que es un compuesto que en determinadas dosis es beneficioso para el agua de riego en agricultura. Se realizarán los mismos ensayos citados anteriormente (100 y 250 mg/L de  $\text{TiO}_2$ ), más la adición de óxido férrico en una concentración de 100 mg/L. De este modo, se añadirán 4 g de  $\text{TiO}_2$  y 4 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para el primero de los ensayos y 10 g de  $\text{TiO}_2$  junto con 4 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para el segundo.

### **3.6.2 Foto-Fenton**

En comparación con los ensayos a escala laboratorio, lo único que se debe de modificar para llevar a cabo este proceso son las cantidades de reactivo, sulfato de hierro (II) y peróxido de hidrógeno, que han de ser añadidas, ya que se está modificando el volumen de agua a tratar en el cambio de escala. De este modo, para alcanzar la concentración de 5 ppm de sulfato de hierro (II) se debe añadir 1 g de este compuesto para los experimentos realizados en la planta piloto de 40 litros. En el caso del peróxido de

hidrógeno, se añadirá la mitad de la cantidad estequiométrica necesaria para degradar la mezcla de contaminantes orgánicos.

### **3.6.3 Fotorreacción con ferrioxalato**

Además de los anteriores experimentos, también se evalúa otro método de fotocatálisis solar a escala de planta piloto, añadiendo como reactivos Fe (III) en forma de óxido férrico y ácido oxálico. Se comprobará el comportamiento de esta fotorreacción al pH de la muestra, y ajustando el pH de la mezcla a la neutralidad tras añadir el ácido oxálico. Para el óxido de hierro se seguirá empleando una concentración de 100 mg/L por lo que se añaden 4 g de este compuesto. En cuanto al ácido oxálico, se añaden 3.6012 g para alcanzar una concentración de 0.001 M. El pH se ajusta a la neutralidad con NaOH.

## **3.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS Y DETERMINACIONES**

### **3.7.1 Toma de muestras.**

La toma de muestra de aguas es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con el mayor cuidado, dado que condiciona los resultados analíticos y su interpretación. De una manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características, en este caso fisicoquímicas, del agua. Los recipientes a utilizar requieren un tratamiento previo de limpieza y esterilización.

Se efectuará una toma de muestra de agua en la corriente de salida cada cierto tiempo para observar y calcular el rendimiento de depuración que lleva a cabo el reactor a lo largo del proceso.

### 3.7.2 Radiación UV.

Necesariamente ha de llevarse un seguimiento de la radiación UV acumulada desde el inicio de cada uno de los ensayos para poder comparar experimentos llevados a cabo en diferentes días en diferentes condiciones meteorológicas (presencia de nubes).

Este parámetro tiene en cuenta la radiación global que llega a los fotorreactores de la planta; la radiación directa (que no sufre alteraciones al atravesar la masa atmosférica) y la difusa (sufre alteraciones a su paso por la atmósfera debido a los procesos de absorción y dispersión de la luz).

Los equipos empleados miden la radiación solar en unidades de potencia/superficie ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) y se integran automáticamente para indicar la energía recibida ( $\text{W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ ) en el rango ultravioleta cercano.

Sin embargo, por considerarse más práctico, en este trabajo fin de máster, se han representado los resultados de degradación obtenidos en planta piloto frente al tiempo de iluminación expresado en ( $t_{30W}$ ) y no en términos de energía acumulada. De esta forma, los ensayos en planta piloto también pueden ser comparados con los realizados en diferentes plantas piloto. Para ello, se asume como referencia que la radiación UV solar media en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía es aproximadamente de  $30 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$ . Aplicando la siguiente ecuación, es posible combinar los datos de experimentos realizados en distintos días, y además, compararlos con otros experimentos fotocatalíticos como ya se ha mencionado.

$$t_{30W} = \frac{UV_{Ac} \cdot 60 \cdot V_i}{30 \cdot V_T}$$

Siendo:

$UV_{Ac}$  la radiación UV solar acumulada expresada en ( $\text{W}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ ).

$V_i$  el volumen irradiado del reactor fotocatalítico expresado en ( $\text{m}^3$ ).

$V_T$  el volumen total del reactor fotocatalítico expresado en ( $\text{m}^3$ ).

30 son los ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) de radiación UV solar media que se asumen en un día perfectamente soleado durante 2 horas alrededor del mediodía.

60 es el factor de conversión de horas a minutos expresado en (min/h).

### **3.7.3 pH.**

El valor de pH es un valor global que indica la presencia de ácidos, sin que se tenga en cuenta su naturaleza, grado de disociación, etc., es decir, representa la acidez o basicidad del medio.

La medida más empleada para medir la acidez de un agua es la potenciometría con electrodo de vidrio, pHmetría, que es el método empleado para los ensayos que dan resultados a este proyecto.

En primer lugar es necesario calibrar el equipo con ayuda de las soluciones tampón de pH 4 y 7. Una vez calibrado, se coloca una barra imantada en el vaso que contiene la muestra y se sitúa sobre un agitador. A continuación se sumerge el electrodo, programado de forma continua, con el fin de obtener el resultado de pH a medida que transcurre el tiempo, de un modo continuado. Una vez que se estabiliza el valor de pH en la pantalla se anota este dato y será el que figure como el correspondiente a dicha muestra, puesto que las demás se analizan del mismo modo.

Entre el análisis de una muestra y otra, cabe mencionar que el electrodo debe estar perfectamente limpio y seco, con la finalidad de no contaminar esa toma y obtener un valor de pH que no se corresponde con el real.

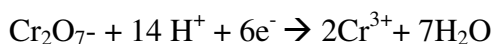
### **3.7.4 DQO.**

La demanda química de oxígeno es un parámetro que se utiliza para medir el grado de contaminación de un agua por materia orgánica. Éste mide la cantidad de oxígeno requerida para oxidar la fracción orgánica de una muestra por medio de un fuerte oxidante como es el dicromato potásico. Aunque sirve para medir principalmente la concentración de materia orgánica total, puede sufrir interferencias por la presencia de sustancias inorgánicas susceptibles de ser oxidadas.



La oxidación mediante dicromato potásico presenta una gran ventaja respecto a otros oxidantes y es que éste puede ser aplicable a una gran variedad de muestras y además con una eficacia de oxidación de casi el 100%.

La reacción general que tiene lugar es:



El proceso de oxidación se lleva a cabo en medio ácido y con la presencia de  $\text{AgSO}_4$  que actúa como agente catalizador. Además se añade a la mezcla  $\text{HgSO}_4$  que reduce las interferencias de los cloruros. Cabe mencionar que los cloruros pueden ser oxidados por el dicromato además de precipitar con el Ag añadido, provocando un error final en el resultado de la valoración. Por último, también se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que ayuda a disolver bien el  $\text{HgSO}_4$  y además proporciona la acidez (en forma de  $\text{H}^+$ ) necesaria para la reacción.

En los ensayos realizados en los laboratorios de la UPV, el método empleado para analizar la DQO de las muestras extraídas está basado en un Kit comercial. Consiste en un tubo que contiene los reactivos en su interior, al cual se añaden 3 mL de agua residual. Seguidamente se cierra con el tapón roscado y se agita para colocarlo en el termorreactor donde se dejará durante 120 minutos a una temperatura de 148° C, tiempo en el que transcurrirá la reacción. Finalmente se coloca el tubo en un fotómetro que mide la absorbancia de la muestra para una determinada longitud de onda, en este caso 600 nm, y directamente muestra en la pantalla el valor de DQO expresado en mg/L.

Por otro lado, para los ensayos llevados a cabo en los laboratorios de la Universidad del Valle, se ha empleado un método muy similar al anterior. Difiere en que el reactivo que contienen los tubos ha de ser preparados por el analista. Este reactivo contiene 1.5 mL de solución digestora y 3.5 mL de solución catalizadora.

La solución digestora se prepara del siguiente modo:

- Sobre 500 mL de agua destilada, se adicionan 10.2160 g de dicromato potásico previamente secado a 100°C durante 2 horas.
- Se adicionan 167 mL de ácido sulfúrico concentrado sobre la solución previa.
- Se diluyen 33.3 g de sulfato de mercurio en la solución previa.

- Se lleva a 1 L con agua destilada.

La solución catalizadora se prepara como a continuación se indica:

- En 500 mL de ácido sulfúrico concentrado se disuelven 5.06 g de sulfato de plata.
- Se agita durante un tiempo prolongado hasta que se disuelva por completo la mezcla.

Una vez se tiene el tubo con el reactivo oxidante, se vierten 2.5 mL de agua residual y se coloca en el termorreactor durante 120 minutos a 148 °C. Finalizado ese periodo de tiempo se puede proceder a la medida del valor de DQO mediante el método fotométrico utilizando el espectrofotómetro.

En este caso, el espectrofotómetro está controlado por un software (UVProbe), el cual se debe programar para que mida la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 620 nm. Para relacionar los valores de absorbancia obtenidos con la DQO, se debe realizar una recta de calibración mediante disoluciones patrones de ftalato ácido de potasio, de las cuales es conocida su contenido en DQO. Para ello, se preparan disoluciones patrones de 50, 100, 250 y 400 mg O<sub>2</sub>/L de ftalato potásico, se mide su absorbancia y se construye la recta. La recta de calibración empleada para este trabajo se presenta en la figura 3.25.

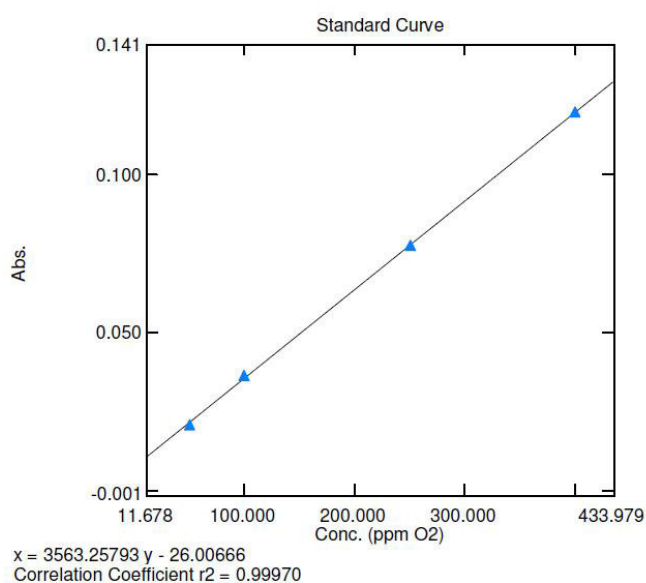


Figura 3.25. Recta de calibración para medición de DQO.

Tras configurar el software para que el espectrofotómetro funcione a una determinada longitud de onda y muestre los resultados acorde a la recta de calibración realizada, se coloca en el equipo una cubeta con agua destilada para tomar ese valor como blanco. Para comenzar las mediciones se prepara un vaso de precipitados para verter los residuos, las cubetas que serán introducidas en el aparato y las muestras a analizar. Se vierte en una cubeta la muestra que ha de ser analizada y se coloca en el interior del equipo. Mediante el software se registra el valor de DQO en mg/L. Se limpia la correspondiente cubeta desechando su contenido en el vaso de residuos, enjuagando y secándola totalmente para ser utilizada en la siguiente medición

Los residuos de DQO se almacenan en unos contenedores especiales para facilitar su recogida ya que es un producto contaminante.

### **3.7.5 COT.**

La determinación del Carbono Orgánico Total (COT) permite evaluar el grado de mineralización del contaminante durante el proceso fotocatalítico. La medida de COT se realiza por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico Total (CIT). Los dos equipos empleados para analizar el COT, tanto el que se encuentra en la UPV como el situado en la Universidad del Valle tienen un funcionamiento idéntico. La única diferencia entre ambos es el software empleado, a pesar de que sigue siendo muy similar.

El análisis de CT se realiza mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680° C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO<sub>2</sub> que es arrastrado por aire de alta pureza, enfriado y secado mediante un deshumidificador. Seguidamente, el CO<sub>2</sub> es cuantificado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), el cual genera un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra. Esta área es integrada por un procesador de datos.

Para medir el CIT, la muestra se introduce en un recipiente en el que se hace burbujear aire en presencia de ácido fosfórico. La descomposición de los carbonatos y

bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera  $\text{CO}_2$ , que es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT.

Debido a que en la muestra que se introduce en el equipo no deben existir sólidos en suspensión, antes de comenzar el análisis, se filtran unos 20 mL en los viales de COT con ayuda de filtros de  $0.45\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro. A continuación, se colocan en la gradilla del equipo y se programa el software para que se produzca la inyección automática de la muestra y se realice en análisis ya comentado.

La relación lineal existente entre el área calculada por el software y la concentración correspondiente de CT y CIT está basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se generan utilizando disoluciones estándar de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de  $\text{CO}_2$ ) y una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT. A continuación se presenta la recta de calibración que se ha empleado en el desarrollo de este trabajo.

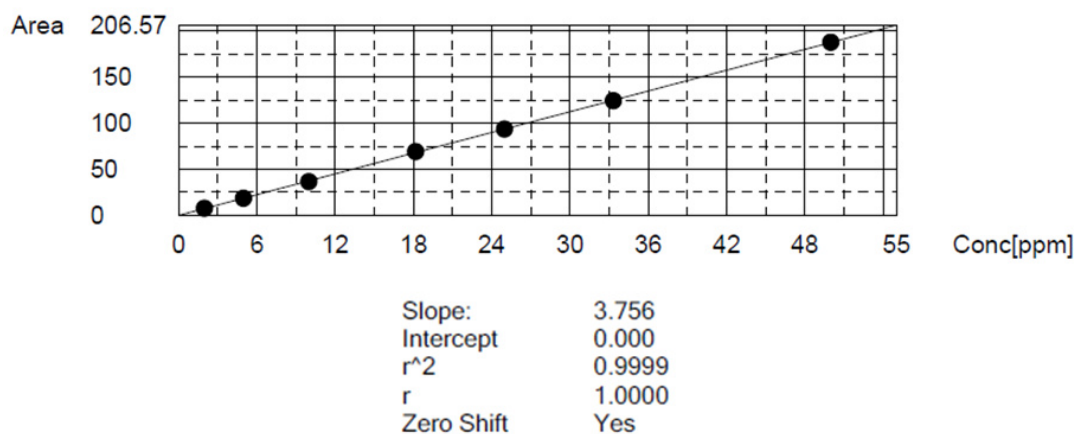


Figura 3.26. Recta de calibración para medición de COT.

### 3.7.6 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El seguimiento de la degradación de cada uno de los plaguicidas durante el proceso fotocatalítico se realiza mediante cromatografía líquida de alta resolución con detector de UV. Esta técnica de cuantificación de compuestos disueltos en agua, es ampliamente utilizada gracias a la alta sensibilidad que presenta, y a su idoneidad para la separación de especies no volátiles o termolábiles. Además, este método permite la inyección directa de muestra acuosa sin necesidad alguna de llevar a cabo un proceso previo de extracción.

En la cromatografía líquida de alta resolución la fase móvil se bombea a alta presión por una columna que contiene partículas en fase estacionaria con un diámetro de entre 3 y 10  $\mu\text{m}$ . A menor tamaño de partícula, más eficiente es la columna, pero mayor es la resistencia que opone al flujo. Las partículas micro-porosas más comunes son aquellas esféricas e irregulares con una superficie adsorptiva o una fase líquida ligada. En la cromatografía en fase reversa, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil, los solutos más polares eluyen primero y la retención del soluto se incrementa aumentando la polaridad de la fase móvil. Dicha fase móvil suele estar formada por una mezcla de agua y un disolvente orgánico (metanol, acetonitrilo, etc.). La elección del procedimiento de separación se basa en el tamaño, la polaridad y la naturaleza iónica del soluto. Dependiendo de la dificultad del problema, puede emplearse una elución isocrática, en la que la proporción de fase móvil no cambia durante el análisis, o en gradiente, en la que dicha proporción cambia a lo largo del análisis. Esta última se utiliza en casos más complejos como por ejemplo cuando varios contaminantes deben de ser analizados simultáneamente. A la salida de la columna cromatográfica, el contaminante genera una señal en el detector de UV/Vis que se encuentra linealmente relacionada con su concentración y con las propiedades de absorción de luz del mismo.

Antes de introducir la muestra en el equipo, se debe filtrar con ayuda de un filtro de 45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro para evitar que partículas de un tamaño mayor puedan dañar el equipo o producir errores en el propio análisis.

Para las reacciones foto-Fenton, la muestra se diluye con metanol (fase móvil) con el fin de detener toda posible reacción de cualquiera de las sustancias orgánicas con el reactivo Fenton presente en la fotocatalisis homogénea.

Las condiciones óptimas de detección así como la fase móvil empleada es específica para cada contaminante dependiendo de las características del mismo. La fase móvil empleada para este trabajo final de máster es una mezcla de agua y metanol en las proporciones que refleja la tabla 3.9, ya que el modo de funcionamiento del programa es en gradiente. El caudal de la bomba cuaternaria es en todos los casos 0.5 mL/min y el volumen inyectado es siempre 20 µL.

Por otro lado, el Diurón se detecta más fácilmente, según su espectro, a una longitud de onda de 254 nm, el 2,4-D a 215 nm y la Ametrina a 225 nm. Tras realizar varias pruebas previas a los análisis, se llega a la conclusión que en las condiciones anteriores, la longitud de onda a la que mejores resultados se obtienen para identificar la mezcla de los tres plaguicidas es de 225 nm.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Agua (%)</b>	<b>Metanol (%)</b>	<b>Longitud de onda (nm)</b>
0	60	40	225
4	30	70	225
16	30	70	225
20	60	40	225
25	60	40	225

Tabla 3.9. Fase móvil y condiciones de detección en HPLC para los plaguicidas estudiados.

Para dar comienzo al análisis se inyecta la muestra ya sea manual o automáticamente, dependiendo del equipo que se emplee y se deja transcurrir el tiempo que se ha programado en el método de análisis, en este caso, 25 minutos. Transcurrido ese tiempo, el software ofrece los resultados en forma de gráfico. El analista debe detectar cada uno de los picos obtenidos en el gráfico, asociarlo a cada uno de los contaminantes atendiendo al tiempo de retención en el cual se ha detectado la señal del detector UV, y por último, integrar la curva que da lugar a cada pico para obtener el valor del área existente bajo la misma. Este último paso se realiza con ayuda de una herramienta que ofrece el propio software.

En todos los casos, la identificación y cuantificación de los compuestos se realiza por comparación de tiempos de retención y áreas, tras inyección de patrones de concentración conocida.

### **3.7.7 Cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)**

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (GC-MS) es una herramienta analítica muy utilizada para identificar productos de degradación. Esta técnica presenta importantes ventajas: la gran cantidad de información estructural adquirida, la posibilidad de utilizar librerías comerciales que hacen posible la identificación de productos de degradación desconocidos, la solidez y fiabilidad de las interfases GC-MS y la alta sensibilidad y separación eficiente que evita el solapado de compuestos con estructuras similares.

La identificación de los productos intermedios se lleva a cabo basándose en los espectros de sus masas por impacto electrónico: el espectrómetro de masas empleado posee una fuente de ionización de impacto de electrones con control independiente de la temperatura. Las muestras ionizadas pasan por un filtro de masas cuadrupolo y llegan al detector multiplicador de electrones.

En los ensayos de GC-MS se realiza una extracción en fase sólida usando cartuchos de extracción Lichrolut EN 200mg de la marca Merck que contienen una mezcla de polímero de etil vinil benceno y divinil benceno como adsorbente. Tras esto, las muestras se concentran en metanol.

Se utiliza helio (Praxair) como gas portador con un flujo de 8mL por minuto. Las muestras han de ser inyectadas en modo split con una temperatura de inyector de 200 °C. El programa de temperaturas de la columna comienza a 60 °C y se mantiene durante 4 minutos llegando a los 250 °C con una velocidad de subida de temperatura de 5 °C por minuto.

### **3.7.8 Grado de oxidación de la mezcla**

Existen diferentes parámetros para estimar la biodegradabilidad de un agua determinada. Uno de estos parámetros es la relación existente entre la DBO y la DQO, que nos indica qué parte del contenido químico oxidable de un agua es susceptible de ser eliminada por acción de microorganismos. En este trabajo final de máster, puesto que no se han realizado mediciones de DBO y por tanto no es posible tener datos de

biodegradabilidad, se empleará un nuevo parámetro para obtener el grado de oxidación de la mezcla. Este parámetro es el denominado Estado de Oxidación Medio (EOM), que se puede calcular mediante la ecuación que aparece a continuación:

$$EOM = 4 - 1.5 \left( \frac{DQO}{COT} \right)$$

El EOM varía en función del tiempo de tratamiento e indica el grado de oxidación de los distintos compuestos orgánicos existentes en el agua. Cuando es aplicado a procesos de oxidación avanzada, puede servir para determinar el momento óptimo de transferencia a un tratamiento biológico.

### **3.7.9 Toxicidad por bioluminiscencia.**

Los bioensayos de bacterias bioluminiscentes son tests de inhibición metabólica que usan una suspensión estandarizada de bacterias luminiscentes bajo condiciones estándares. Las bacterias luminiscentes tienen varias características que respaldan su uso para bioensayos de toxicidad. Su pequeño tamaño (menor que un micrómetro de diámetro) proporciona una relación superficie/volumen muy alta. Este hecho, así como su relativamente sencilla morfología y su falta de compartimentación en las funciones internas, proporcionan muchos sitios activos cerca de la membrana citoplasmática. Ciertas especies de bacterias luminiscentes invierten parte de su energía respiratoria en una ruta metabólica específica que convierte la energía química en luz visible. Esta ruta está ligada a la respiración por lo que algún cambio en la respiración celular o alguna disfunción de la estructura de la célula lleva como consecuencia un cambio en la cantidad de bioluminiscencia. En estos bioensayos, la luz que emiten es medida bajo condiciones estándares. Si estos organismos se someten a unas determinadas condiciones (exposición de los organismos a muestras procedentes de POA) durante un tiempo específico y la luz emitida es medida de nuevo, la reducción de la luminiscencia es proporcional a la toxicidad de dichas muestras.

Para realizar los ensayos de toxicidad por bioluminiscencia se preparan las muestras a analizar mediante el ajuste de salinidad al 2% por adición de cloruro sódico de alta pureza y se comprueba que el pH de las muestras está comprendido entre 6 y 8.5, procediéndose en caso contrario, al ajuste del pH con soluciones de NaOH o HCl.



Seguidamente se activan las bacterias liofilizadas y congeladas, mediante hidratación por adición de solución salina esterilizada de cloruro sódico obteniéndose así una suspensión bacteriana. Las bacterias una vez que se encuentran activadas son efectivas para la ejecución del bioensayo con un margen de 5 a 6 horas no pudiendo volver a congelarse.

A continuación se llevan 100  $\mu\text{L}$  de suspensión bacteriana a una cubeta e inmediatamente se hace una lectura de la bioluminiscencia emitida por las bacterias mediante el luminómetro, BioFix® Lumi. Desde el momento que finaliza la lectura de la última cubeta se tienen 15 minutos para inyectar 100  $\mu\text{L}$  de muestra a analizar en las distintas cubetas. Transcurridos estos quince minutos se vuelve a medir en el mismo orden que el anterior la bioluminiscencia emitida por las bacterias. Cada vez que se mide una cubeta el luminómetro da el resultado en porcentaje de inhibición. Para comprobar la validez de los resultados, se emplea un patrón de  $\text{ZnSO}_4$ , cuyo valor es conocido.

### **3.7.10 Toxicidad por respirometría**

La medida de la respirometría se basa en el consumo de oxígeno de los microorganismos contenidos en los fangos activos. A este consumo de oxígeno se le denomina “respiración” y a la velocidad de consumo de oxígeno se le llamaremos “tasa de respiración” (OUR, oxygen uptake rate, y se mide en  $\text{mg O}_2/\text{L}\cdot\text{h}$ ). Esta tasa de respiración se mide con una sonda de membrana para la medida del oxígeno disuelto que está situada en el respirómetro. Los propios fangos presentan un consumo de oxígeno cuando se lleva a cabo la oxidación del sustrato intercelular en ausencia de sustrato extracelular. A este consumo se le denomina “tasa de respiración endógena” (OUR end). A tiempos relativamente cortos, los fangos presentan también un consumo de oxígeno debido a la conversión de la materia orgánica lentamente biodegradable (adherida al flóculo) en materia orgánica fácilmente biodegradable. La suma de ambos valores se denomina “tasa de respiración básica” (OUR b) y se puede considerar, a efectos prácticos, constante. Tanto la tasa de respiración endógena como la básica son directamente proporcionales a la concentración de sólidos en suspensión totales del fango activo.

El equipo utilizado mide la tasa de respiración debida a la metabolización de la materia orgánica proveniente de una muestra externa, denominada “tasa de respiración del sustrato en exceso” (OUR s). El equipo crea un respirograma para OUR, que representa el consumo de oxígeno frente al tiempo.

El ensayo permite calcular la toxicidad de una muestra analizando la variación en la tasa de respiración de los fangos activos.

El fango utilizado proviene del reactor biológico secundario de la estación depuradora de aguas residuales de Els Algars (Alcoy). Es importante destacar que el fango activo utilizado en este ensayo de toxicidad no está preadaptado a las diferentes muestras que van a ser analizadas.

El modo de trabajo del analizador empleado es el de batch automático en circuito cerrado. El fluido circula de forma repetitiva sobre un mismo circuito, pasando en cada uno de los ciclos por un mismo sistema de análisis, en donde se llevan a cabo las medidas que darán lugar a los correspondientes cálculos.

Primero se carga el reactor con 500mL de fangos activos. Seguidamente se hacen dos cebados para eliminar las burbujas de aire que se han podido formar dentro del circuito. Después se selecciona en el equipo el ensayo “R + O<sub>2</sub>cons” y se deja que los fangos activos estabilicen su tasa de respiración. Se añade una sustancia muy biodegradable (1g de acetato sódico). Cuando los fangos llegan a un valor máximo de respiración que permanece constante (tasa máxima de respiración, momento en el que las bacterias se encuentran cien por cien activas) se añade la muestra problema. Generalmente se añaden 250 mL de muestra. La adición de la muestra produce un descenso en la tasa de respiración que relacionándolo con el valor máximo alcanzado, permite calcular el porcentaje de inhibición o toxicidad causada.

## 4. **RESULTADOS**

## 4. RESULTADOS

### 4.1 EXPERIMENTOS A ESCALA LABORATORIO

Inicialmente se comparará el espectro de cada uno de los plaguicidas objeto de estudio con el espectro de la luz que emite la lámpara del simulador solar empleado para realizar los ensayos a escala laboratorio. Por lo tanto, aquí se presenta la gráfica que recoge dicha información.

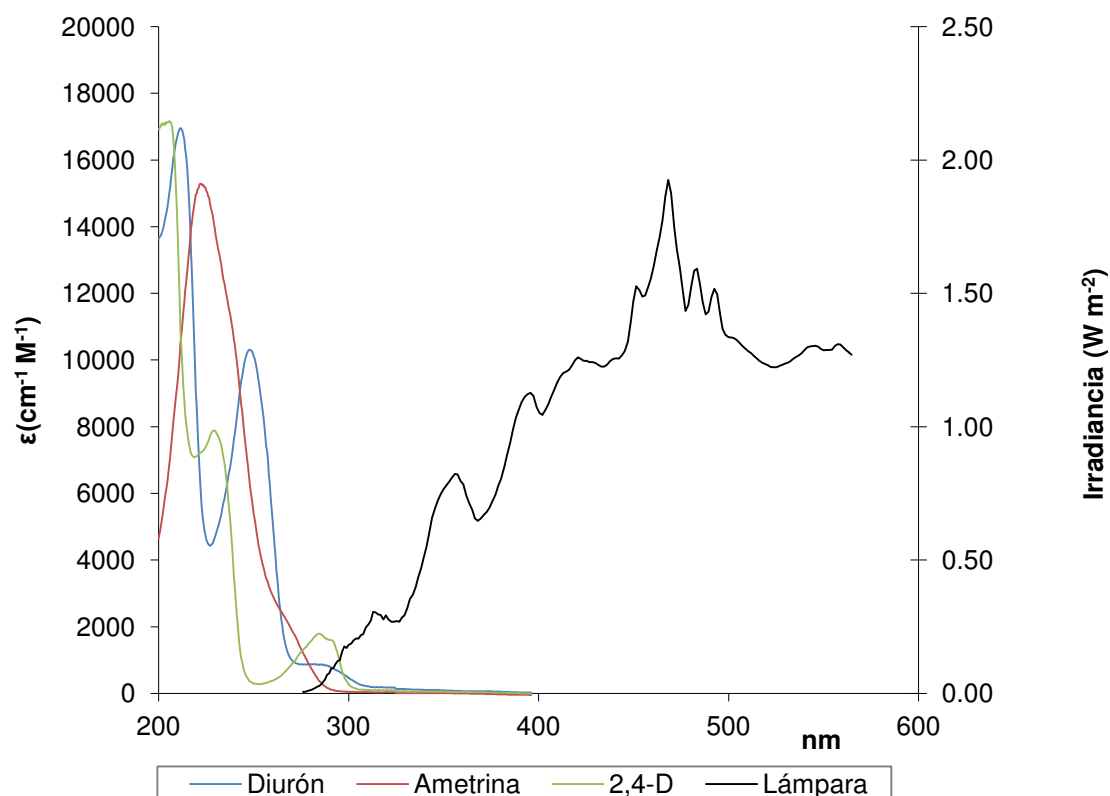


Figura 4.1. Espectros de los plaguicidas y de la luz emitida por el simulador solar.

En el gráfico se puede observar que cada una de las curvas que pertenece al espectro de un plaguicida coincide con la curva que forma el espectro de la lámpara. Este hecho indica que los plaguicidas son fotosensibles para este tipo de luz emitida, por lo que pueden ser modificados estructuralmente y pueden ser poco a poco degradados si se someten a exposición lumínica en dicho simulador solar.

### 4.1.1 Fotólisis

El primero de los experimentos a llevar a cabo es la fotólisis de la mezcla de los tres plaguicidas seleccionados con el fin de observar qué comportamiento tiene el proceso de degradación únicamente en presencia de luz ultravioleta visible, sin la adición de ningún tipo de reactivo catalítico. Se analiza el efecto sobre los contaminantes y sobre la oxidación de la muestra orgánica mediante seguimiento de COT y DQO.

#### Seguimiento de la mineralización

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos en los ensayos de COT y DQO.

	Inicial	Final	Reducción (%)
<b>COT (mg/L)</b>	55.39	54.20	<b>2.14</b>
<b>DQO (mg/L)</b>	144	142	<b>1.38</b>

Tabla 4.1. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

Al cabo de un periodo de tratamiento de 180 minutos, no se aprecia un cambio significativo en los valores de COT y de DQO. Puede concluirse que los contaminantes presentes en el agua tratada no se han mineralizado y poseen características muy similares a las iniciales.

#### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

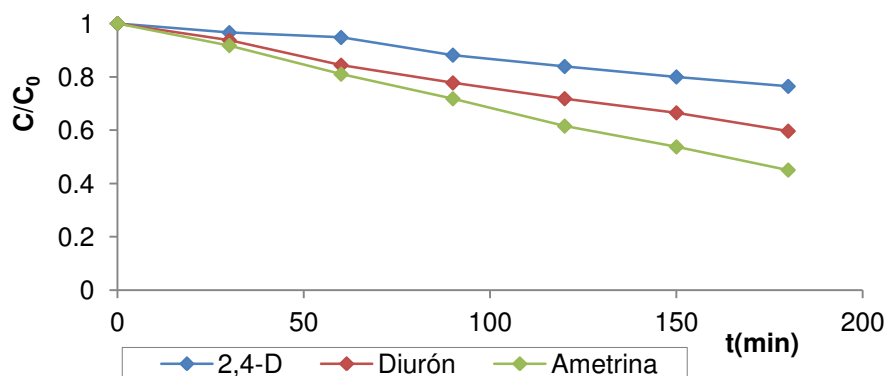


Figura 4.2. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

El gráfico muestra que mediante la aplicación de luz, la concentración de los plaguicidas se ha visto reducida, lo que quiere decir que éstos son fotolizables. En el caso más favorable, el de la Ametrina, se han llegado a alcanzar valores de degradación por encima del 50% al cabo de 180 minutos de tratamiento. Por lo tanto, para la oxidación total de los contaminantes por fotólisis se requiere un largo tiempo de tratamiento.

### Cinéticas de reacción

La reacción que se da en el proceso para cada uno de los plaguicidas sigue una cinética de primer orden de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C$$

Aplicando logaritmo neperiano a la anterior expresión, queda la ecuación de una recta.

$$\ln(C/C_0) = -k \cdot t$$

De este modo, representando los datos obtenidos frente al tiempo, y ajustándolos a una recta, se puede extraer el valor de la constante de velocidad para cada plaguicida.

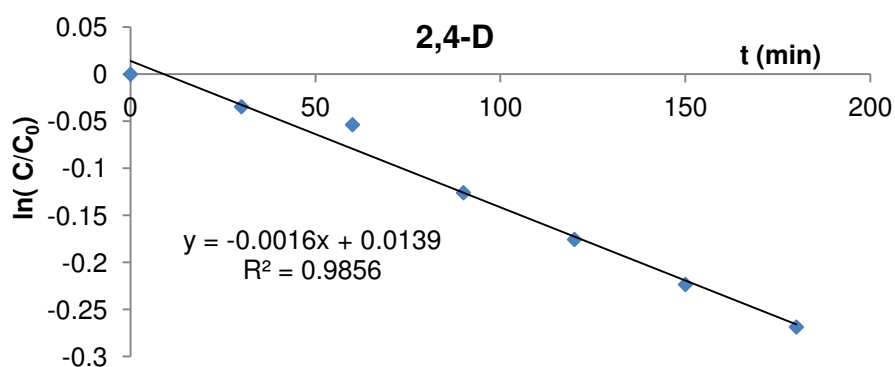


Figura 4.3. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

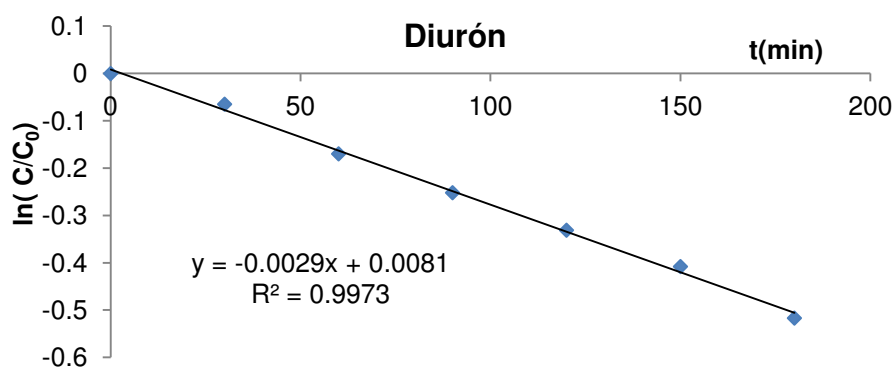


Figura 4.4. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

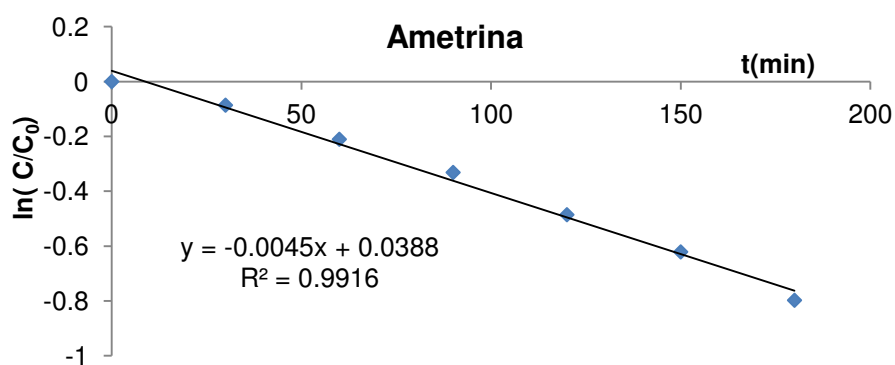


Figura 4.5. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

A continuación se recogen las constantes de velocidad extraídas de las ecuaciones obtenidas en los gráficos anteriormente representados.

Plaguicida	Constante de velocidad k (min <sup>-1</sup> )
2,4-D	0.0016
Diurón	0.0029
Ametrina	0.0045

Tabla 4.2. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.

### 4.1.2 Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>)

El agua residual sintética con la mezcla de plaguicidas es sometida al proceso de fotocatálisis heterogénea tal y como se describe en el apartado 3.5.1.

En primer lugar, se realiza el control de oscuridad con la correspondiente dosis de dióxido de titanio. Las muestras extraídas en cada intervalo de tiempo a lo largo del proceso, son analizadas mediante HPLC para llevar un seguimiento de la concentración de plaguicidas existente en solución acuosa. De esta forma puede detectarse si estos compuestos se adsorben sobre la superficie del catalizador. De ser así, los resultados de cada uno de los experimentos empleando este método de oxidación avanzada deberían descontar este porcentaje de adsorción para calcular la fotodegradación real. Esto es debido a que al filtrar la muestra, parte de la cantidad de los plaguicidas quedarían retenidos en el filtro, adsorbidos sobre la superficie del dióxido de titanio. Por lo tanto, en la solución acuosa quedaría una menor concentración de contaminantes debida al efecto de adsorción y no al de oxidación química.

Aquí se presenta la figura que muestra la evolución de la concentración de los tres plaguicidas durante un periodo de 180 minutos en el control de oscuridad.

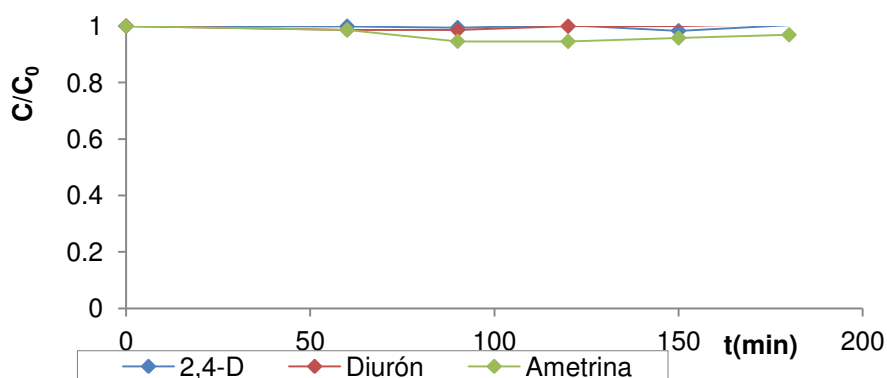


Figura 4.6. Seguimiento de los plaguicidas mediante HPLC en el control de oscuridad.

Como puede observarse, no existe un grado de adsorción considerable sobre la superficie del catalizador y se considerará despreciable puesto que la concentración de los compuestos objeto de estudio permanece prácticamente constante a lo largo del proceso.



## Seguimiento de la mineralización

En la siguiente tabla se recogen los resultados de COT y DQO obtenidos en los distintos experimentos realizados para degradar los plaguicidas mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  al cabo de 180 minutos de tratamiento.

Dosis de catalizador $\text{TiO}_2$ (mg/L)	$\text{COT}_0$ (mg/L)	$\text{COT}_f$ (mg/L)	Reducción COT (%)	$\text{DQO}_0$ (mg/L)	$\text{DQO}_f$ (mg/L)	Reducción DQO (%)
<b>100</b>	51.8	32.5	<b>37.26</b>	146	22	<b>84.93</b>
<b>250</b>	51.8	25.85	<b>50.10</b>	146	4	<b>97.26</b>
<b>500</b>	51.8	26.28	<b>49.27</b>	146	2	<b>98.63</b>

Tabla 4.3. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  a escala laboratorio.

Para observar mejor el porcentaje de degradación obtenido por cada proceso en los distintos parámetros (COT y DQO), se realiza una representación gráfica.

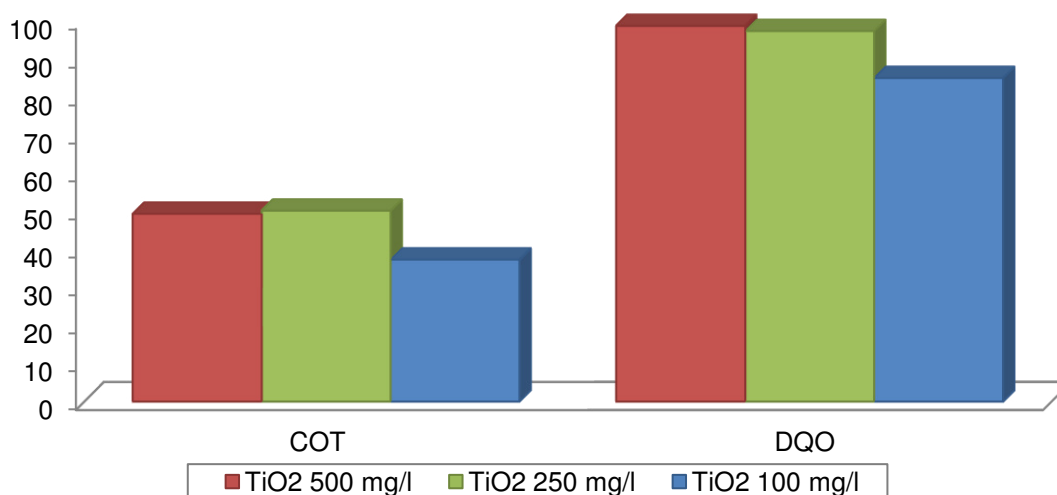


Figura 4.7. Descenso de COT y DQO tras el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  de la mezcla de plaguicidas: 2,4-D, Ametrina y Diurón durante 180 minutos a escala laboratorio.

En este gráfico se puede apreciar que, empleando una concentración de 250 mg/L de catalizador, mejora notablemente el rendimiento global de la reacción que se había obtenido tras emplear 100 mg/L del mismo.

Sin embargo, los resultados obtenidos al añadir 500 mg/L de dióxido de titanio, no tienen una mejora significativa si se compara con la dosis de 250 mg/L. Este hecho lleva a la conclusión de que no es justificable doblar la cantidad de catalizador hasta 500 mg/L ya que se obtienen unos rendimientos muy similares a los obtenidos previamente. Por tanto, la dosis óptima de catalizador ( $\text{TiO}_2$ ) queda establecida en 250 mg/L.

Además, con esta dosis óptima, la mezcla de contaminantes queda mineralizada aproximadamente un 50%, por lo que todavía existe carbono orgánico que se emplearía como sustrato para los microorganismos de un sistema biológico que podría actuar como acople posterior al proceso de oxidación avanzada.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

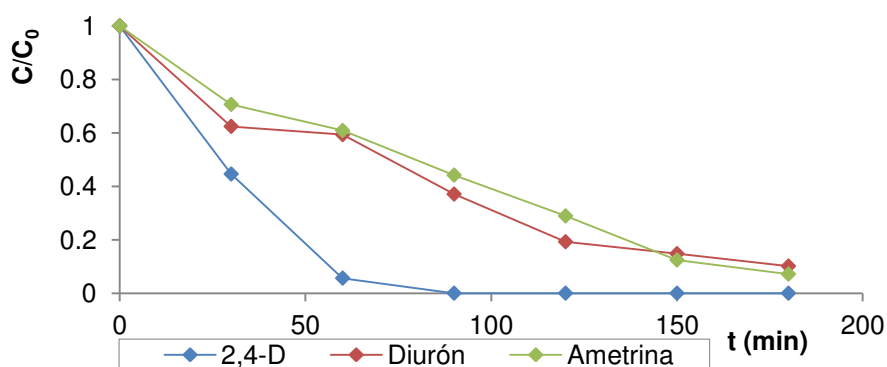


Figura 4.8. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (100 mg/L) a escala laboratorio.

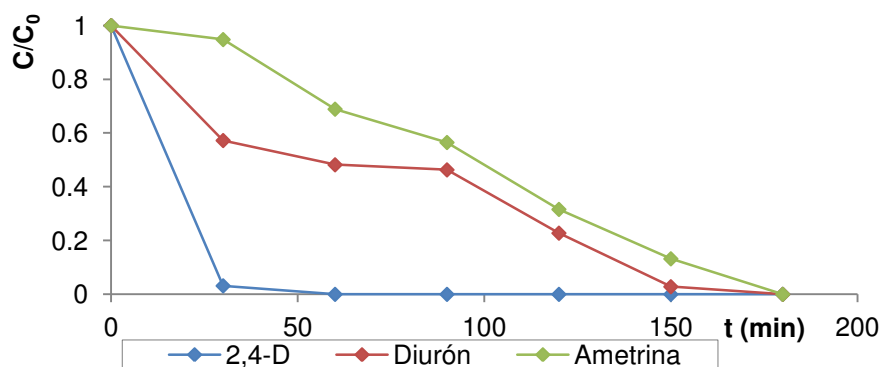


Figura 4.9. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala laboratorio.

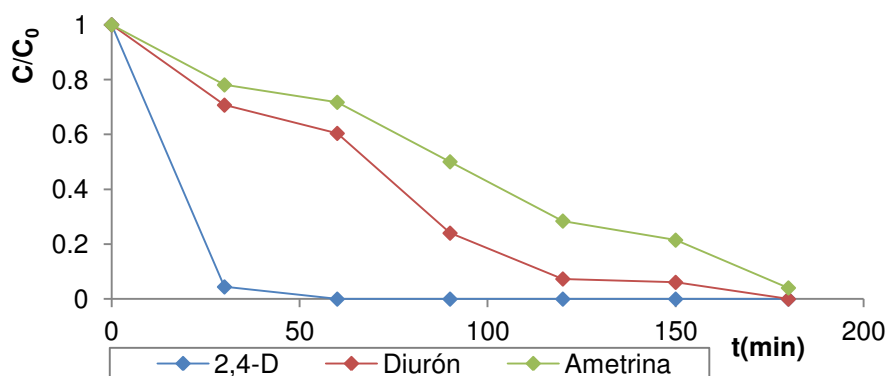


Figura 4.10. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (500 mg/L) a escala laboratorio.

En estos gráficos puede apreciarse cómo el 2,4-D es el plaguicida que más rápidamente se oxida en los tres experimentos llegando a una degradación total.

Empleando una dosis de 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$ , al cabo de tres horas de reacción no se consigue la degradación completa del Diurón y de la Ametrina, a pesar de que la concentración de ambos compuestos se reduce muy notablemente respecto a la inicial con un 89.8% y 92.8% respectivamente.

En el experimento con 250 mg/L de catalizador, el 2,4-D desaparece a los 60 minutos y tanto el Diurón como la Ametrina a los 180 minutos. Parte de estos compuestos orgánicos habrá sido degradada hacia otros de cadena más corta (productos intermedios) puesto que según el ensayo de COT, todavía existe carbono orgánico en el agua tratada.

Al realizar este mismo proceso con una dosis de 500 mg/L no se obtienen mejoras apreciables con respecto al anterior experimento y los plaguicidas no desaparecen más rápidamente. Este hecho puede atribuirse a que al aumentar la concentración de catalizador, el exceso de partículas del mismo puede hacer efecto pantalla e impedir que todas queden iluminadas.

Estos resultados vuelven a confirmar que la concentración óptima de entre las tres seleccionadas es la de 250 mg/L de  $\text{TiO}_2$ .

Una vez encontrada la dosis óptima de catalizador para degradar los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , la obtención de las

cinéticas de reacción y los ensayos de toxicidad se enfocarán exclusivamente en el experimento realizado con dicha dosis.

### Cinéticas de reacción

Al igual que en el experimento de fotólisis, las reacciones de oxidación para cada uno de los plaguicidas en este nuevo proceso también pueden asociarse a una cinética de primer orden. De este modo, se seguirá el mismo procedimiento para obtener las constantes de velocidad de cada compuesto específico.

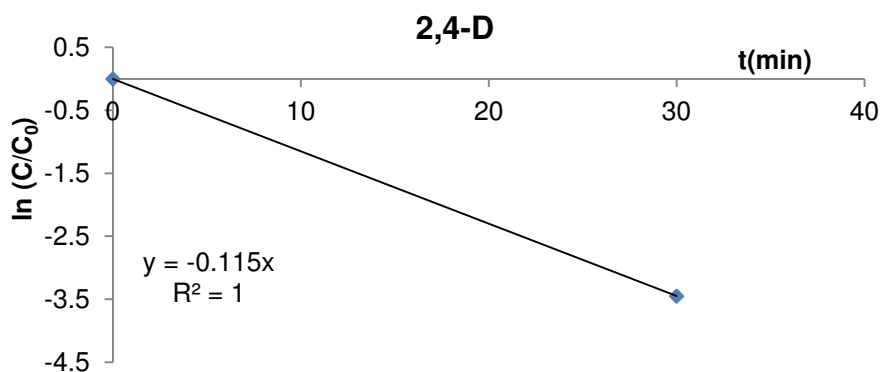


Figura 4.11. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.

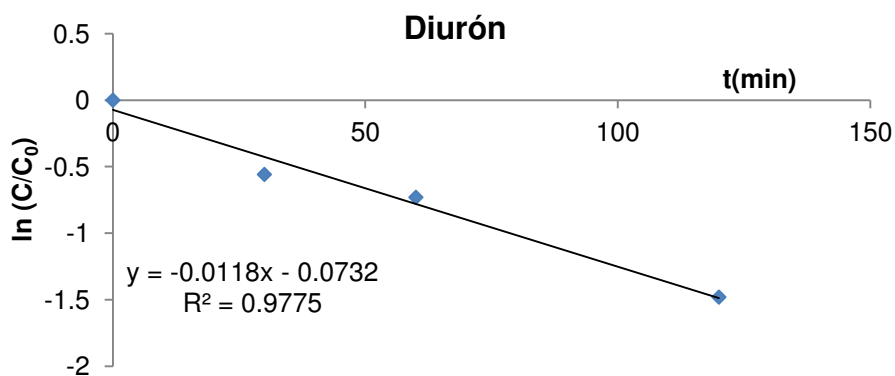


Figura 4.12. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.

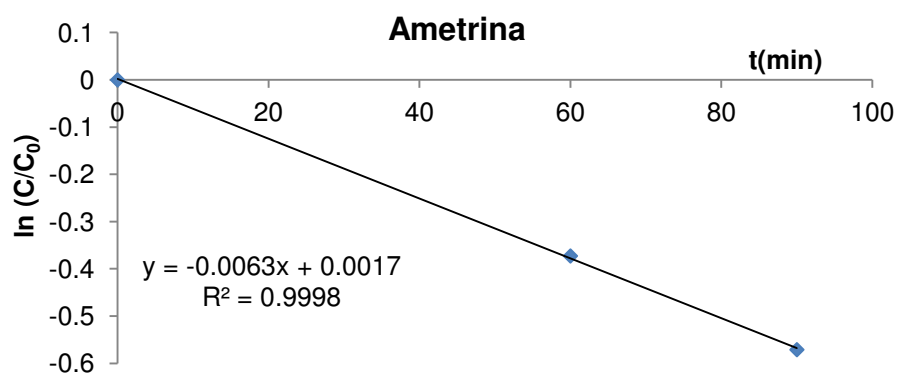


Figura 4.13. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.

A continuación se recogen las constantes de velocidad que muestran cada una de las ecuaciones de las rectas representadas.

Plaguicida	Constante de velocidad k ( $\text{min}^{-1}$ )
2,4-D	0.115
Diurón	0.0118
Ametrina	0.0063

Tabla 4.4. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.

## Toxicidad

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de toxicidad tanto por bioluminiscencia como por fangos activos.

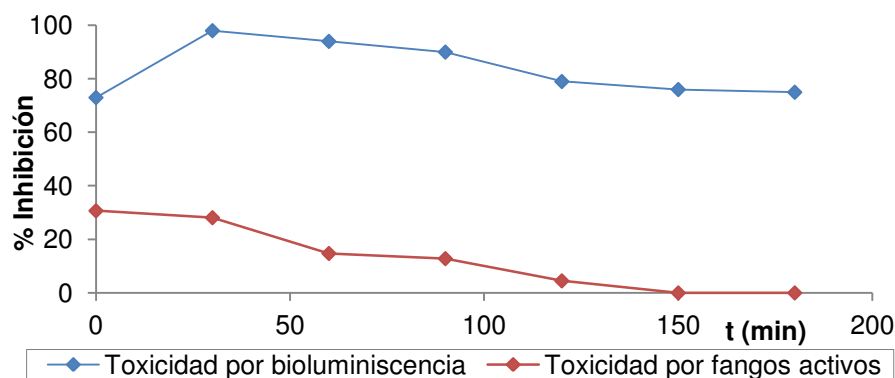


Figura 4.14. Evolución de la toxicidad a lo largo del proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala laboratorio.

El porcentaje de inhibición de la mezcla de plaguicidas es mucho más elevado para la bacteria *Vibrio fischeri* que para los fangos activos. Esta bacteria se encuentra en medios acuáticos naturales por lo que es lógico que sea más sensible ante un vertido de este tipo que los fangos activos, formado por mezcla de microorganismos adaptados a todo tipo de contaminantes.

En el ensayo de toxicidad por bioluminiscencia, se puede observar como durante los instantes iniciales del proceso, la muestra de agua se hace más tóxica para la *Vibrio fischeri*. A medida que avanza el tiempo, esa toxicidad va descendiendo hasta llegar a unos niveles muy similares a los iniciales. Esto se explica teniendo en cuenta que en el proceso de oxidación se forman compuestos intermedios que pueden llegar a ser incluso más tóxicos que los compuestos iniciales para este tipo de microorganismos acuáticos. Por tanto, una vez tratada esta mezcla de plaguicidas, no sería apto su vertido a un medio acuático natural como puede ser un río o un lago.

Sin embargo, los fangos activos no se ven tan afectados por este tipo de agua. De hecho, al final del tratamiento el porcentaje de inhibición es nulo, lo que quiere decir que los fangos activos de una depuradora convencional no tendrían ningún problema en asimilar este tipo de vertido.

Con estos resultados, se puede afirmar que el efluente del proceso de oxidación avanzada mediante catálisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  puede incorporarse a un posterior proceso biológico para continuar la degradación de materia orgánica presente en el agua pretratada.

### Estudio del grado de oxidación de la mezcla

Atendiendo al Estado de Oxidación Medio (EOM), se observa como a medida que avanza el proceso fotoquímico va aumentando este parámetro, lo que indica un aumento en la biodegradabilidad del agua. En las dos últimas muestras no se aprecia ningún cambio coincidiendo cuando los plaguicidas están prácticamente oxidados y los compuestos intermedios parcialmente oxidados. Este aspecto es muy positivo para un posterior sistema biológico ya que la materia orgánica que contiene esta agua sería más fácilmente asimilable para los fangos activos.

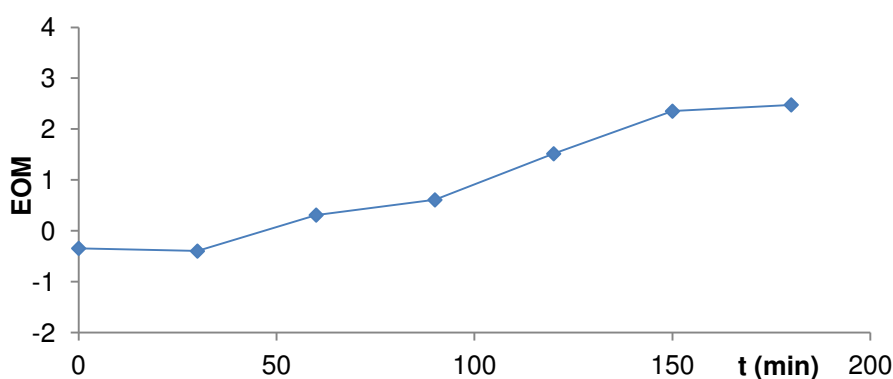


Figura 4.15. Evolución del EOM en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala laboratorio.

### 4.1.3 Foto-Fenton

La disolución que contiene la mezcla de los tres plaguicidas en una concentración de 30 mg/L de Diurón, 50 mg/L de 2,4-D y 50 mg/L de Ametrina, es sometida al proceso de foto-Fenton de acuerdo al apartado 3.5.2. A continuación se presentan los resultados obtenidos tras realizar los experimentos a distinto pH.

#### Seguimiento de la mineralización

pH	COT <sub>0</sub> (mg/L)	COT <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción COT (%)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción DQO (%)
2.8	57.56	0	100	144	0	100
7	56	33	41.071	144	75	47.196

Tabla 4.5. Resultados de COT y DQO en el proceso de foto-Fenton a escala laboratorio.

Atendiendo a los parámetros que aportan información acerca de la materia orgánica existente en la muestra, el experimento realizado al pH óptimo del proceso (2.8), alcanza la completa degradación de materia orgánica al cabo de los 180 minutos de tratamiento. Esto quiere decir que tanto el COT como la DQO son reducidas un 100%. Por el contrario, tras realizar el mismo experimento a un pH neutro, los resultados difieren mucho, alcanzando unos niveles de mineralización del 41.1% y una reducción en DQO del 47.2%. Estos resultados confirman que el proceso funciona de forma más efectiva al pH óptimo que indica la bibliografía (2.8) y que a un pH neutro se ralentizan mucho las reacciones que tienen lugar, haciendo que el proceso sea más lento y no consiga degradar por completo los compuestos orgánicos en el tiempo de tratamiento establecido. Este hecho se debe a que a pH ácidos puede existir una mayor concentración de la especie más fotoactiva ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ), mientras que a pH cercanos a la neutralidad el  $\text{Fe}(\text{III})$  deja de encontrarse en disolución para formar precipitados, y por lo tanto, la concentración de este elemento se ve reducida, conduciendo a una menor actividad oxidativa.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

Tras el análisis de cada una de las muestras extraídas, mediante HPLC, aquí se presentan los resultados obtenidos.

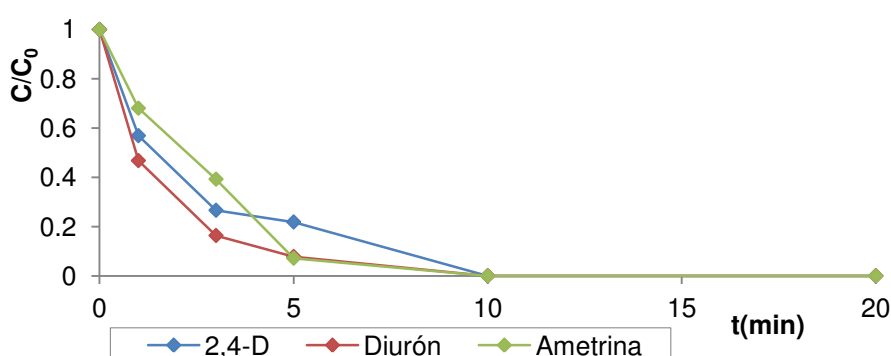


Figura 4.16. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.



Como puede observarse en el gráfico anterior, mediante el proceso foto-Fenton al pH óptimo, se consigue la completa degradación de los tres plaguicidas al cabo de 10 minutos de tratamiento, un tiempo muy breve si se compara con el resto de experimentos que se han realizado.

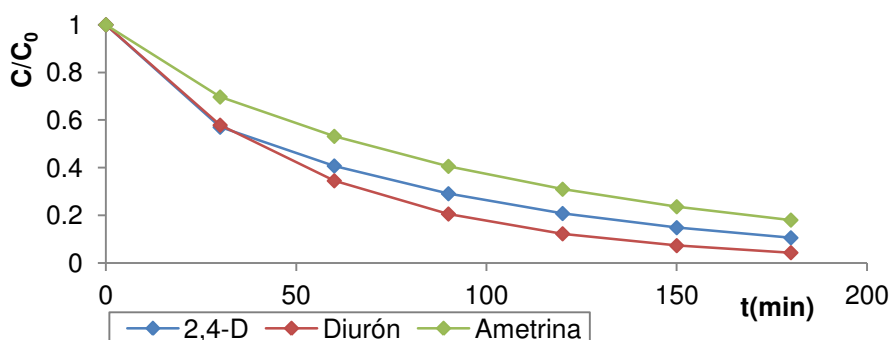


Figura 4.17. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=7 a escala laboratorio.

El mismo método de oxidación avanzada, pero esta vez operando a pH neutro, muestra unos resultados muy distintos a los anteriores, sin llegar a eliminar ninguno de los tres plaguicidas tras 180 minutos de tratamiento, por lo que la degradación de los compuestos orgánicos es mucho más lenta. No obstante, se consiguen reducciones del 70-90% de los plaguicidas en 3 horas, generando un agua en condiciones de ser acoplada a un proceso de depuración biológico sin necesidad de modificación de pH.

### Cinéticas de reacción

A continuación se representan los gráficos que facilitan la obtención de las constantes de velocidad de cada uno de los plaguicidas en el proceso foto-Fenton a pH=2.8 que ha resultado ser más veloz a la hora de degradar dichos plaguicidas. Las reacciones que tienen lugar siguen una cinética de orden uno.

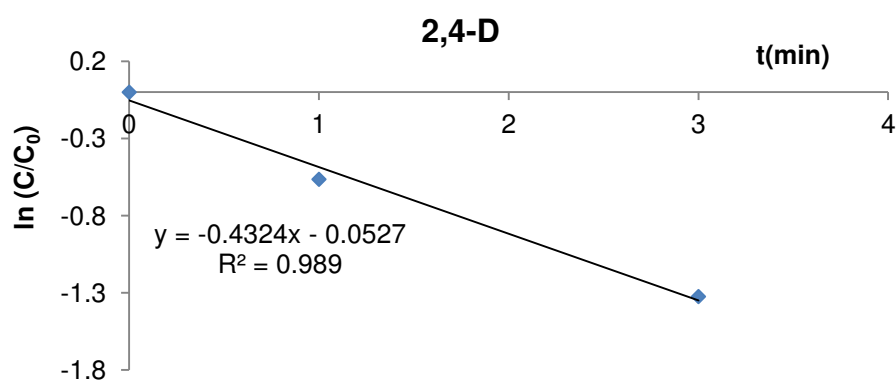


Figura 4.18. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

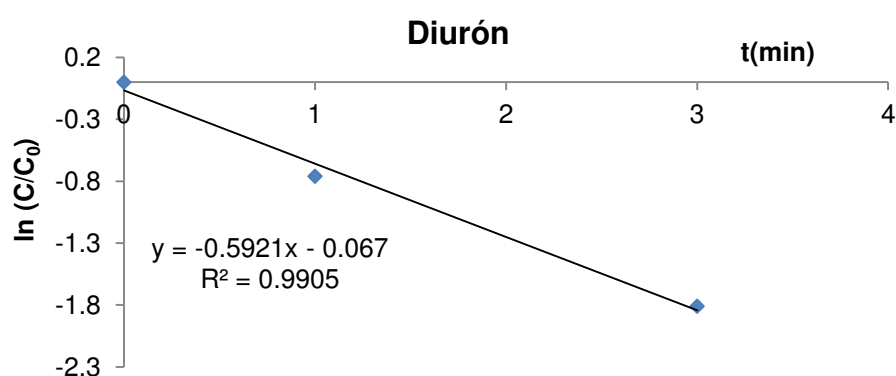


Figura 4.19. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

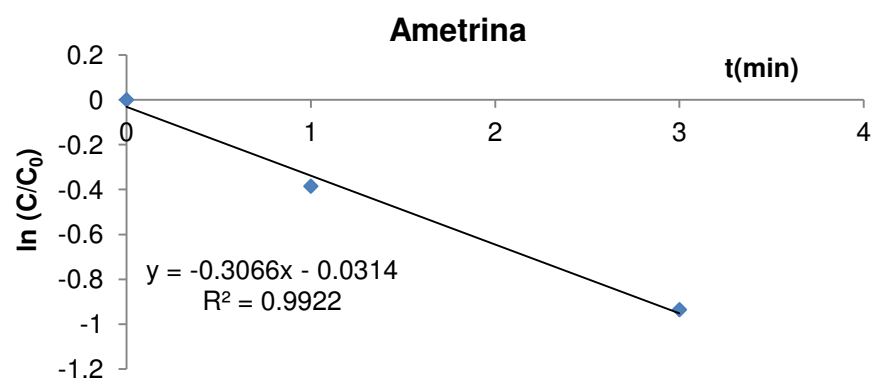


Figura 4.20. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

De los anteriores gráficos se extraen las constantes de velocidad que aparecen en la siguiente tabla:

Plaguicida	Constante de velocidad k (min <sup>-1</sup> )
2,4-D	0.4324
Diurón	0.5921
Ametrina	0.3066

Tabla 4.6. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

## Toxicidad

El siguiente gráfico muestra el porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* a lo largo del tratamiento mediante el método foto-Fenton a pH=2.8, ya que se obtienen mejores rendimientos que a pH neutro. Se consigue la detoxificación total con el método más sensible por lo que no se considera necesario realizarlo con fangos activos.

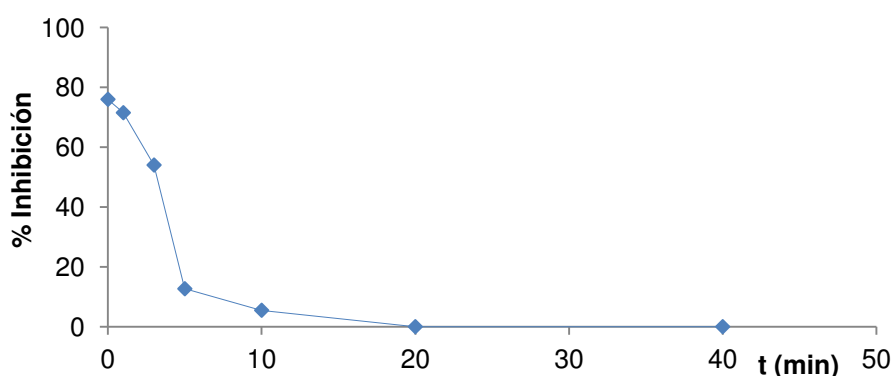


Figura 4.21. Evolución de la toxicidad a lo largo del proceso de foto-Fenton a pH=2.8 en el proceso de foto-Fenton a escala laboratorio.

Con los datos obtenidos, se deduce que la toxicidad de las muestras va disminuyendo rápidamente a medida que avanza el proceso hasta llegar a ser nula tras 20 minutos. Esto indica que para una bacteria que se puede encontrar en un medio acuático natural, el vertido de este efluente no produce efectos negativos y por lo tanto no se vería afectada por el mismo.

El descenso de la toxicidad se encuentra estrechamente relacionado con la desaparición de los compuestos contaminantes originales. Atendiendo al seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC, tras 10 minutos de tratamiento, los compuestos originales han sido completamente degradados y la toxicidad en ese mismo punto es prácticamente nula. En la siguiente muestra, la toxicidad se ha reducido por completo para la *Vibrio fischeri*. Esto coincide con el hecho de que ha transcurrido el tiempo necesario para que los compuestos intermedios formados a partir de los plaguicidas originales en el proceso de oxidación que puedan ser tóxicos queden nuevamente oxidados, bien llegando a la mineralización o bien dando lugar a nuevos compuestos intermedios no tóxicos.

Cabe mencionar que para este experimento no es necesario realizar el ensayo de respirometría para toxicidad en fangos activos ya que el COT se reduce tan rápidamente y se encuentra en unas condiciones que si se atiende al ensayo realizado para la fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , no es tóxico. Por lo tanto queda descartado que el vertido de este efluente afecte de forma negativa a los fangos activos de un reactor biológico. De este modo, el agua residual con la mezcla de plaguicidas podría ser pretratada mediante un POA (foto-Fenton a  $\text{pH}=2.8$ ) durante un corto periodo de tiempo (10-20 minutos) para posteriormente, previa neutralización, pasar a un bloque de oxidación biológica en un reactor de fangos activos, acabando con la materia orgánica que quede en el efluente del pretratamiento.

#### **Estudio del grado de oxidación de la mezcla.**

El estado de oxidación medio en este experimento está calculado desde el inicio del tratamiento hasta los primeros 40 minutos, puesto que los compuestos contaminantes originales son degradados en los instantes iniciales. Además, al cabo de los 180 minutos, todos los componentes orgánicos del agua han sido completamente mineralizados, por lo que no es posible hablar de un estado de oxidación medio de la materia orgánica.

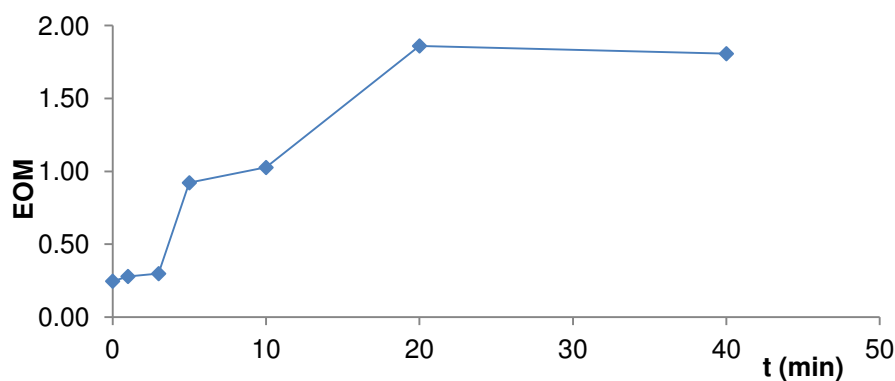


Figura 4.22. Evolución del EOM en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Desde el inicio hasta  $t=20$  minutos, se observa como este parámetro va aumentando, indicando un incremento del grado de oxidación de la muestra. A partir de los 20 primeros minutos, el estado de oxidación medio tiende a estabilizarse, lo que implica que se ha establecido un equilibrio entre materia orgánica que se oxida y materia orgánica que se mineraliza. Este mismo instante coincide con el que la muestra deja de ser tóxica para la *Vibrio fischeri* y cuando ya no existen trazas de ninguno de los plaguicidas originales, siendo compuestos intermedios de reacción toda la materia orgánica presente en el agua residual.

### Productos intermedios generados.

Las muestras obtenidas del experimento de foto-Fenton son analizadas por cromatografía de gases-masa con la finalidad de obtener información acerca de los principales compuestos intermedios formados en la reacción de oxidación. A continuación se muestran las moléculas de esos compuestos detectados.

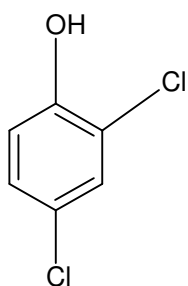


Figura 4.23. 2,4-diclorofenol

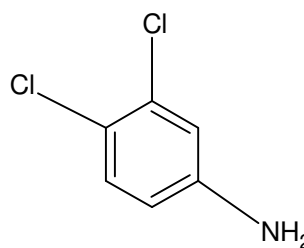


Figura 4.24. 3,4-dicloroanilina

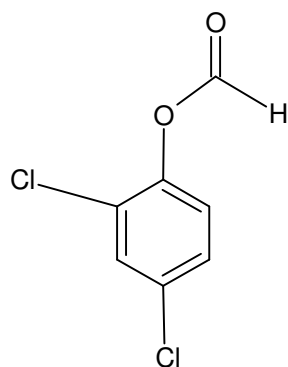


Figura 4.25. 2,4-diclorofenil formiato

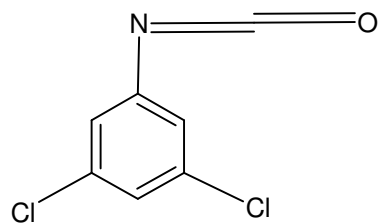


Figura 4.26. 1,3-dicloro-5-isocianatobenceno

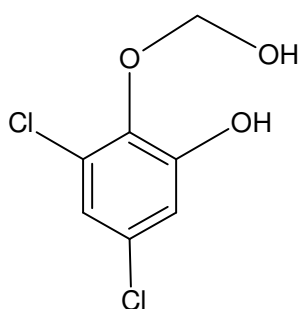


Figura 4.27. 3,5-dicloro-2-(hidroximetoxi)fenol

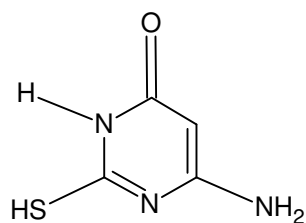


Figura 4.28. 6-amino-2sulfanilpirimidin-4(3H)-ona

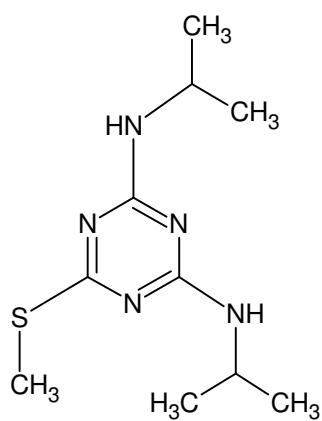


Figura 4.29. 6-(metilsulfanil)-*N,N'*-di(propan-2-il)-1,3,5-triazina-2,4-diamina

#### 4.1.4 Comparación entre experimentos a escala laboratorio

En el siguiente gráfico se comparan los experimentos que mejores resultados han obtenido en cada uno de los métodos de oxidación avanzada estudiados a escala laboratorio. De este modo se puede deducir cual es el tratamiento más adecuado para tratar el agua objeto de estudio.

En primer lugar se comparan los experimentos de fotólisis, fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) y foto-Fenton a pH=2.8, atendiendo a los parámetros de COT y DQO.

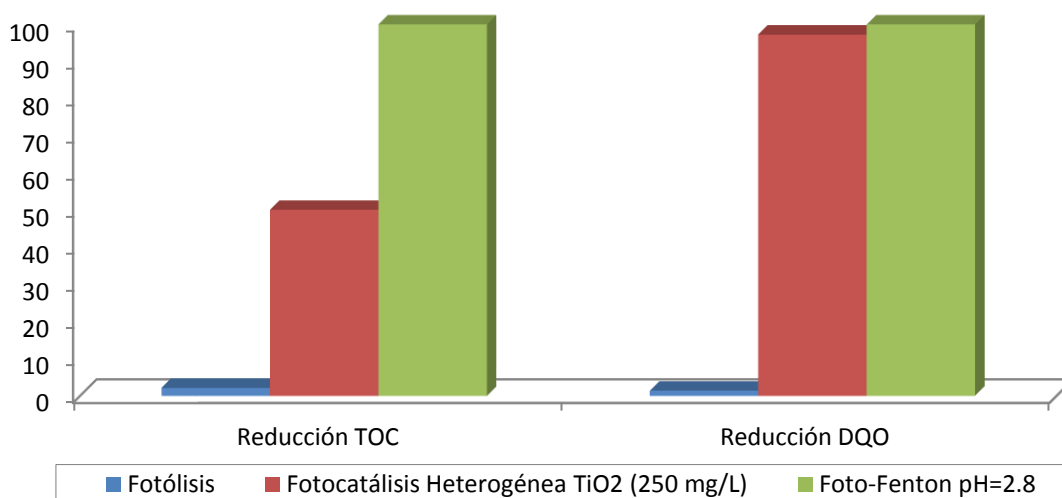


Figura 4.30. Reducción de COT y DQO para los métodos de oxidación avanzada estudiados a escala laboratorio.

Tal y como se puede apreciar en el gráfico, sometiendo la muestra de agua al proceso de fotólisis en el simulador solar, no se consigue apenas disminuir la cantidad de materia orgánica al cabo de 180 minutos de tratamiento por lo que, este proceso requeriría de un tiempo extremadamente largo de exposición lumínica para tener un efecto notable sobre los contaminantes específicos.

Por otro lado, los dos experimentos restantes han obtenido resultados satisfactorios. Si bien la fotocátalisis heterogénea no ha conseguido mineralizar toda la muestra quedando aproximadamente un 50% de carbono orgánico total, si que ha conseguido reducir en un alto grado la DQO. Esto significa que la materia orgánica que queda presente en el agua requiere de poco oxígeno para ser completamente degradada hacia los productos finales  $\text{CO}_2$  Y  $\text{H}_2\text{O}$ . Además como se puede extraer de la figura 4.31, los plaguicidas originales

han sido eliminados al 100% dando lugar a compuestos intermedios de cadena más corta, menos tóxicos, que podrán finalizar su tratamiento en un proceso de depuración biológico.

En cuanto al proceso de foto-Fenton al pH óptimo que establece la bibliografía, ha sido mucho más efectivo que la fotocatalisis heterogénea en términos generales. Para el mismo periodo de tratamiento que para el resto de experimentos, ha conseguido eliminar toda la materia orgánica de la muestra. Del mismo modo, los tres plaguicidas originales han sido degradados completamente en un tiempo muy breve si se compara con el anterior proceso empleando dióxido de titanio, que ha tardado 9 veces más en lograr la eliminación de esos compuestos si se observan los resultados mostrados en los anteriores apartados.

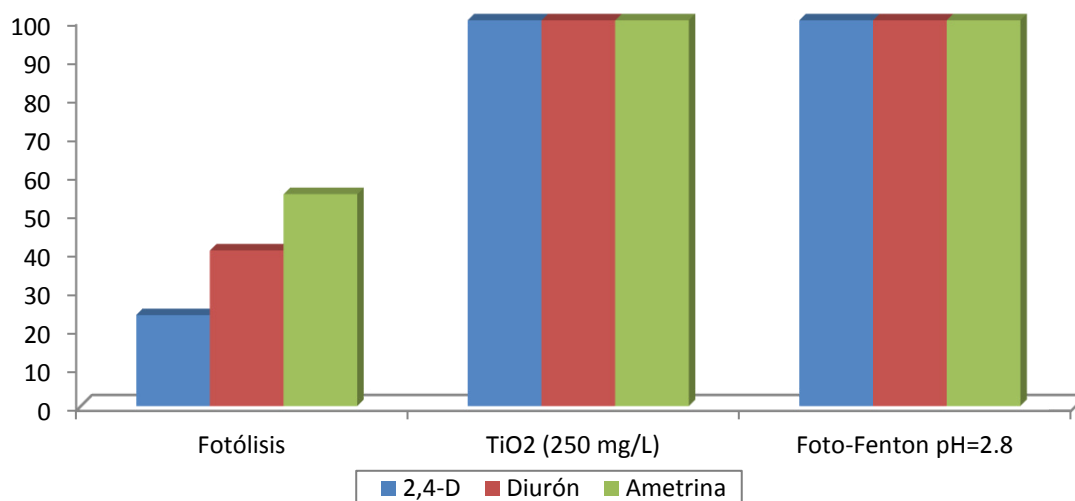


Figura 4.31. Reducción de la concentración de los plaguicidas para los métodos de oxidación avanzada estudiados a escala laboratorio.

Con todo lo mencionado se puede concluir que la fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250mg/L) es un buen método para tratar el agua contaminada con plaguicidas empleados en los cultivos de caña de azúcar en Colombia, pero que aplicando el proceso foto-Fenton se consigue reducir mucho el tiempo de tratamiento así como aumentar la eficiencia del proceso en cuanto a eliminación de materia orgánica.



## 4.2 EXPERIMENTOS A ESCALA PLANTA PILOTO

### 4.2.1 Fotólisis

Al igual que se realiza un experimento de fotólisis a escala laboratorio, también se efectúa éste mismo en la planta piloto. La finalidad es observar de qué manera afecta la radiación solar a la mezcla de plaguicidas comerciales en el cambio de escala.

#### Seguimiento del pH

Tal y como muestra la siguiente figura, los valores de pH permanecen prácticamente constantes a lo largo de todo el proceso de fotólisis. Este parámetro anuncia que no se va a dar una importante oxidación de los compuestos originales ya que no existe formación de ácidos carboxílicos que provoquen una disminución en el pH de la muestra.

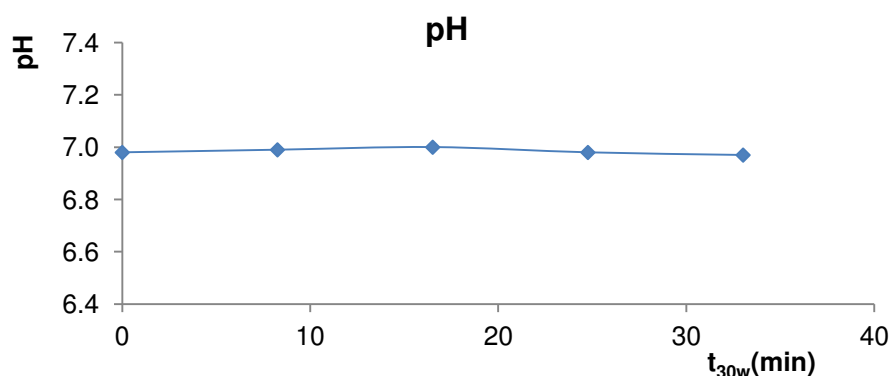


Figura 4.32. Seguimiento del pH en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

#### Seguimiento de la mineralización

	Inicial	Final	Reducción (%)
COT (mg/L)	54.06	54.00	0.00
DQO (mg/L)	153.6	136.7	11.00

Tabla 4.7. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Los resultados obtenidos en cuanto a COT revelan que ningún compuesto presente en la muestra de agua ha llegado a ser mineralizado al cabo de 33 minutos del  $t_{30w}$ . Esto es una evidencia de que, como ya se ha mencionado anteriormente, no existe una importante oxidación de los plaguicidas.

Sin embargo, los resultados de DQO si que muestran una ligera reducción, lo que quiere decir que a pesar de no llegar a oxidarse completamente, una muy pequeña parte de los compuestos originales ha dado lugar otros productos intermedios en la reacción de oxidación.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

A continuación se muestra la evolución de la concentración de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotólisis.

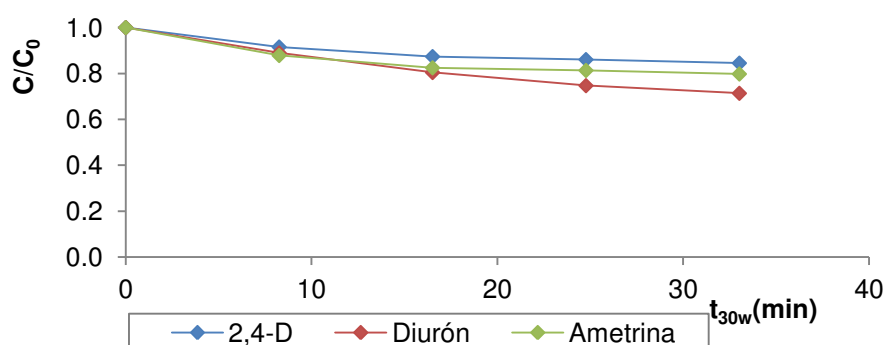


Figura 4.33. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Tal y como ya se había deducido anteriormente, en esta figura se verifica que la concentración de los plaguicidas ha disminuido de una forma muy ligera alcanzando la mayor oxidación por parte del Diurón, con un 30.7% de compuesto inicial degradado.

Al igual que en la fotólisis realizada a escala laboratorio, para eliminar estos compuestos mediante fotólisis se deberían emplear unos tiempos de tratamiento realmente elevados. Por lo tanto, atendiendo a todos los resultados obtenidos, se considera que no es un proceso rentable para el fin que se persigue.

## Cinéticas de reacción

Se han analizado las cinéticas de estos procesos que aunque muy lentas han resultado ser de primer orden. A continuación se muestran las representaciones gráficas de las rectas que facilitan la obtención de las constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas.

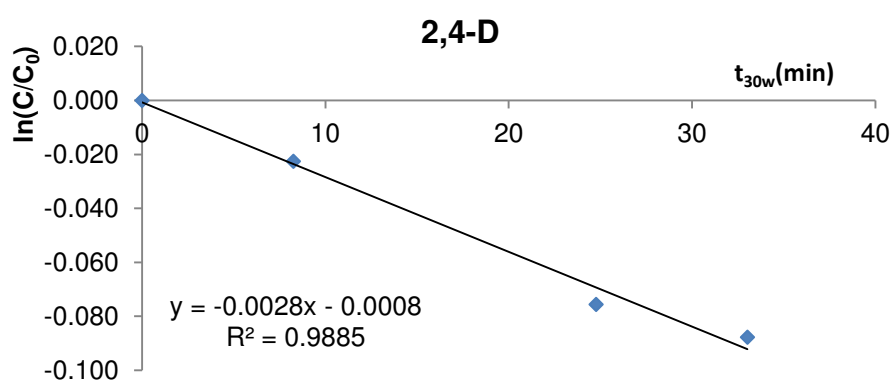


Figura 4.34. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

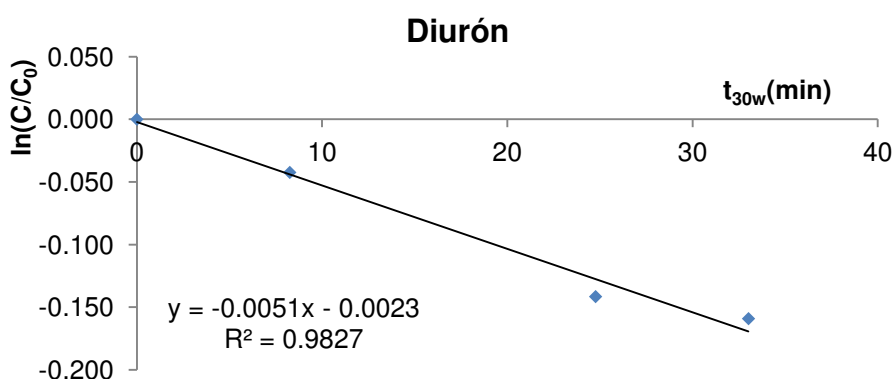


Figura 4.35. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

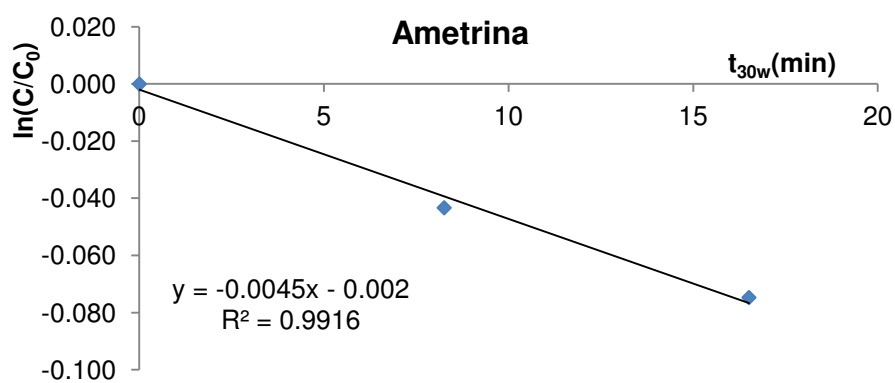


Figura 4.36. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

En la siguiente tabla se reflejan las constantes de velocidad obtenidas en este proceso, como se observa, prácticamente despreciables.

Plaguicida	Constante de velocidad k (min <sup>-1</sup> )
2,4-D	0.0028
Diurón	0.0051
Ametrina	0.0045

Tabla 4.8. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

#### 4.2.2 Fotocatálisis heterogénea (TiO<sub>2</sub>)

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos previamente a escala laboratorio, se realizan, a escala de planta piloto, experimentos empleando una dosis de catalizador de 100 y 250 mg/L. La dosis de 500 mg/L no se estudia en este caso porque se observó que el exceso de partículas de catalizador en suspensión favorece el efecto pantalla impidiendo que todas ellas queden iluminadas y por lo tanto, no se mejora la eficiencia del proceso.

## Seguimiento del pH

El pH en ambos experimentos sigue la misma tendencia disminuyendo lentamente desde su valor inicial hasta un valor cercano a 5. Este hecho favorece el proceso ya que trabajando a un pH igual al punto isoeléctrico, para el  $\text{TiO}_2$  (pH 7), donde la superficie del óxido no está cargada, no se obtienen tan buenos rendimientos en las reacciones.

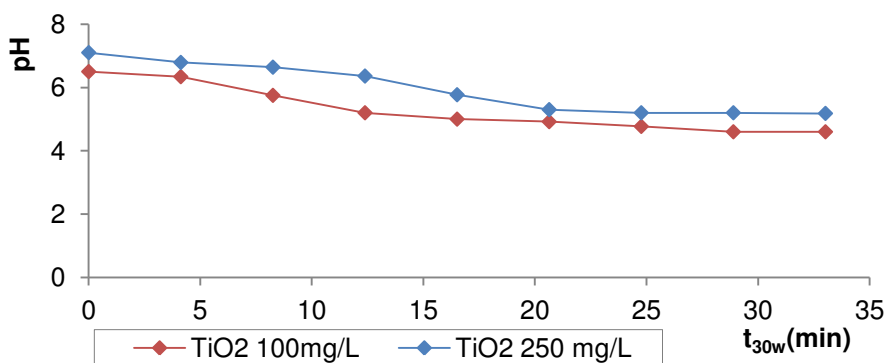


Figura 4.37. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  a escala planta piloto.

## Seguimiento de la mineralización

Se debe tener en cuenta que a diferencia de los experimentos previos a escala laboratorio, en los que se empleaba el plaguicida químicamente puro, en los experimentos a escala de planta piloto, el plaguicida es comercial. Las cantidades de los compuestos comerciales añadidas han sido calculadas con el fin de que en la mezcla preparada exista una concentración igual a la empleada a escala laboratorio en cuanto a principio activo de plaguicida se refiere. A esto hay que sumarle que también se añaden dos aditivos para regular el pH y ayudar a solubilizar los plaguicidas. Esto quiere decir, que en el agua a tratar van a existir una serie de compuestos añadidos aportando materia orgánica a parte de la que ya aportan los plaguicidas seleccionados en sí.

Estos son los resultados de COT y DQO obtenidos en los experimentos, al cabo de  $40 \text{ W} \cdot \text{h/m}^2$  de radiación acumulada, que se corresponde con 33 minutos del  $t_{30w}$ .

Dosis de catalizador TiO <sub>2</sub> (mg/L)	COT <sub>0</sub> (mg/L)	COT <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción COT (%)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción DQO (%)
<b>100</b>	50.71	44.05	<b>13.13</b>	187.1	131.6	<b>29.66</b>
<b>250</b>	64.51	40.03	<b>37.95</b>	177.00	75.00	<b>57.63</b>

Tabla 4.9. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> a escala planta piloto.

Se obtiene casi un 38% de mineralización tras emplear la dosis más elevada de catalizador, porcentaje muy por encima del 13% obtenido con 100 mg/L. En cuanto a los resultados de DQO, con 100 mg/L de catalizador se obtiene una reducción del 29.66%, mientras que aumentando la concentración del mismo, esa reducción de DQO prácticamente es doblada (57.63%).

Al igual que en los experimentos a escala laboratorio, se obtienen mejores rendimientos empleando 250 mg/L de catalizador, dosis que se había establecido como óptima. A pesar de que todavía existe materia orgánica en disolución que no se ha logrado oxidar al cabo del tiempo de tratamiento establecido, es una cantidad relativamente baja.

Ha de tenerse en cuenta, como ya se citado anteriormente, que existe materia orgánica en la mezcla que no viene aportada por los tres compuestos objeto de estudio, por lo tanto, parte de los radicales hidroxilo generados, atacarán a esa materia orgánica, sin que tenga efecto en la oxidación del principio activo de los diferentes plaguicidas.

Aún empleando los plaguicidas comerciales junto con los aditivos, el cambio de escala se da de forma satisfactoria, obteniendo resultados muy positivos para este tipo de tratamiento.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

Tras analizar cada una de las muestras extraídas a lo largo del proceso mediante cromatografía líquida de alta presión, estos son los resultados obtenidos.

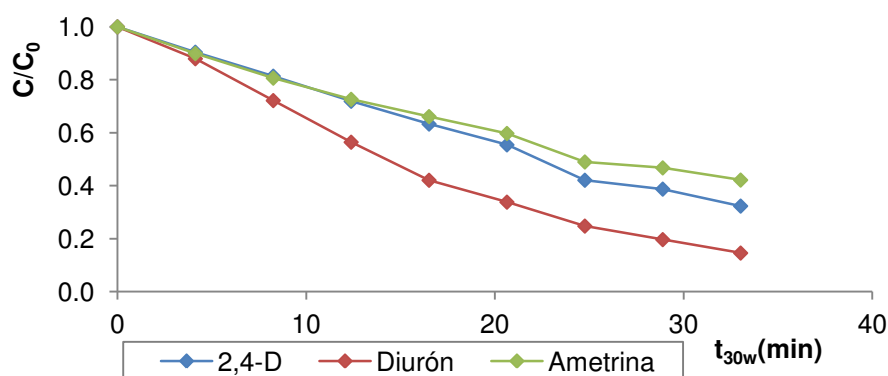


Figura 4.38. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (100 mg/L) a escala planta piloto.

Al finalizar el tiempo de tratamiento,  $t_{30w} = 33$  minutos, se puede observar que no ha sido degradado por completo ninguno de los plaguicidas. El diurón es el compuesto que más se ha visto afectado en la oxidación fotocatalítica quedando en la última muestra un 14.6% de la concentración inicial. Tanto el 2,4-D como la Ametrina se han ido degradando más lentamente alcanzado una concentración final del 32.3% y del 42.2% con respecto a la inicial.

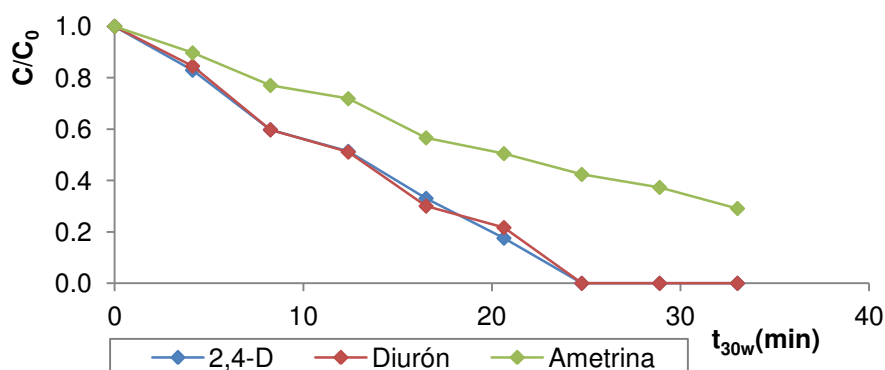


Figura 4.39. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.

Al aumentar la cantidad de catalizador hasta 250 mg/L, los plaguicidas son oxidados de una forma más rápida. Tanto el 2,4-D como el Diurón desaparecen en  $t_{30w} = 25$  minutos, mientras que la Ametrina queda con un 29.1% de la concentración de partida. Este último compuesto es el más resistente a la oxidación en los experimentos de fotocatalisis heterogénea que se han llevado a cabo tanto a escala laboratorio como de planta piloto.

El análisis de las muestras mediante cromatografía líquida corrobora que la dosis óptima de fotocatalizador para este tipo de reacciones es de 250 mg/L de  $\text{TiO}_2$ , ya que consigue oxidar de forma más efectiva los plaguicidas seleccionados.

### Cinéticas de reacción

Las reacciones que tienen lugar en este tipo de tratamiento siguen una cinética de primer orden como ya se ha mencionado en varias ocasiones. A continuación se recogen las representaciones gráficas de las rectas que aportan la información necesaria para conocer la constante de velocidad en la degradación de cada uno de los plaguicidas. Estos gráficos corresponden al proceso de fotocátalisis heterogénea con la dosis óptima establecida de dióxido de titanio (250 mg/L).

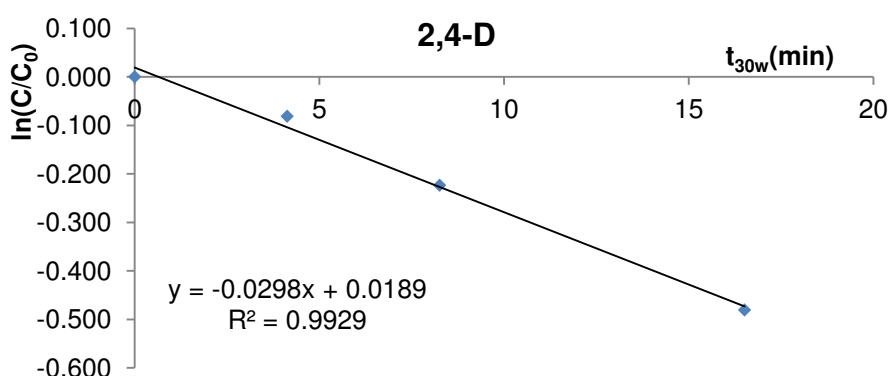


Figura 4.40. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.

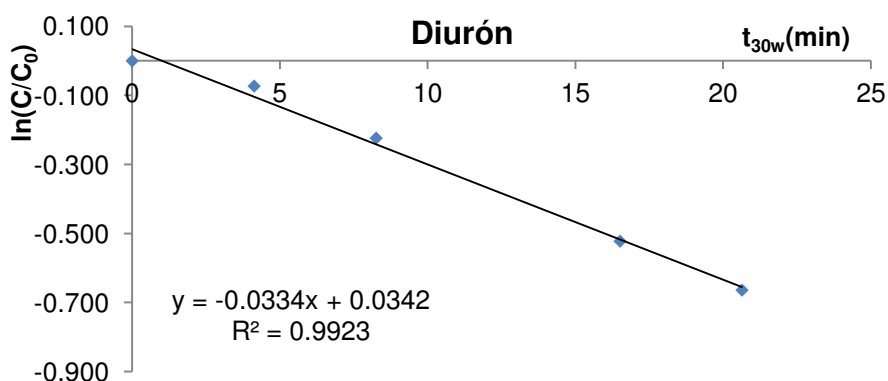


Figura 4.41. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.



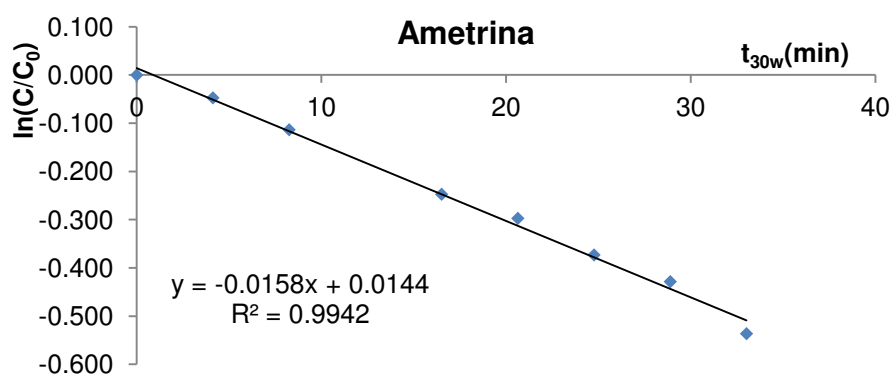


Figura 4.42. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.

Las constantes de velocidad en las cinéticas de reacción de este proceso son las siguientes:

Plaguicida	Constante de velocidad $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
2,4-D	0.0298
Diurón	0.0334
Ametrina	0.0158

Tabla 4.10. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.

### Estudio del grado de oxidación de la mezcla

La siguiente figura muestra el estado de oxidación medio de la mezcla de plaguicidas a lo largo de todo el proceso fotocatalítico.

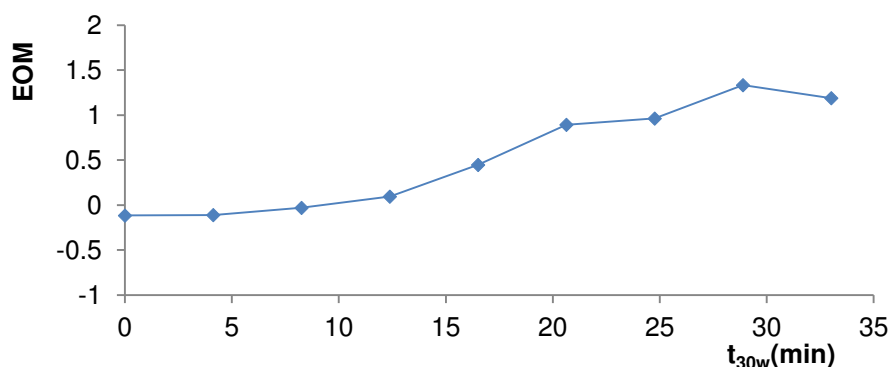


Figura 4.43. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.

Siguiendo este parámetro en cada una de las muestras tomadas se puede observar como a medida que avanza el tiempo, cada muestra tiene un estado de oxidación mayor al anterior. Esto implica un progresivo aumento en la oxidación de los compuestos presentes en la disolución a medida que se van oxidando los compuestos orgánicos. Se considera que el punto de estabilización EOM es el punto de acoplamiento para un proceso biológico.

Que el efluente de un tratamiento mediante oxidación avanzada sea mucho más biodegradable es un aspecto muy positivo a la hora de estudiar la posibilidad de incorporar un posterior sistema biológico de depuración para este mismo efluente.

### 4.2.3 Fotocatálisis heterogénea ( $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Con el fin de estudiar si el rendimiento del proceso de fotocátalisis heterogénea puede mejorarse, se considera la adición de óxido férrico a los dos experimentos realizados anteriormente con dióxido de titanio. Este nuevo compuesto, en determinadas dosis, es beneficioso para el agua de riego en agricultura. Además es considerado como catalizador en este tipo procesos de oxidación avanzada. Por lo tanto, se estudiará el efecto que tiene la adición de 100 mg/L de este compuesto junto con 100 y 250 mg/L de dióxido de titanio.

## Seguimiento del pH

Atendiendo a los valores de pH registrados durante el proceso, se observa que este parámetro va disminuyendo hasta alcanzar una estabilidad al aproximarse a un pH=5, tal y como sucede en el mismo proceso pero sin la adición de óxido férrico.

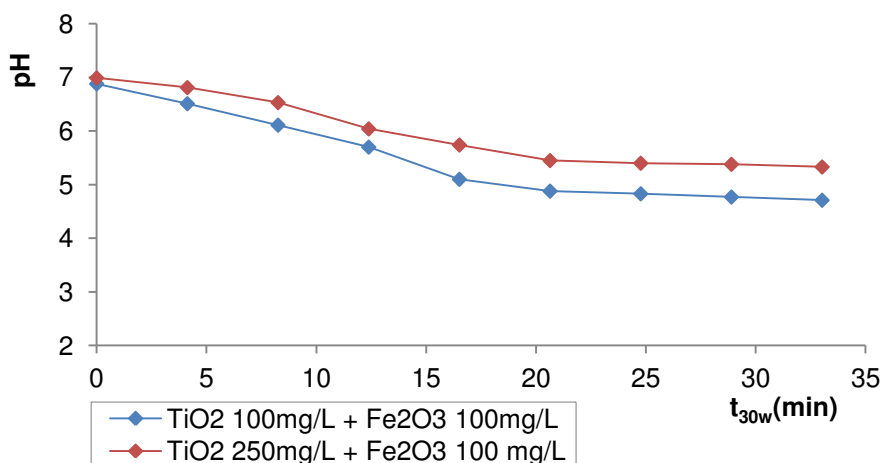


Figura 4.44. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a escala planta piloto.

## Seguimiento de la mineralización

En la siguiente tabla aparecen los valores de COT y DQO iniciales y finales al cabo de 33 minutos del t<sub>30w</sub>, y las respectivas reducciones en dichos parámetros.

Dosis de catalizador TiO <sub>2</sub> (mg/L) + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/L)	COT <sub>0</sub> (mg/L)	COT <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción COT (%)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	DQO <sub>F</sub> (mg/L)	Reducción DQO (%)
<b>100 + 100</b>	53.53	51.01	<b>4.71</b>	189.0	124.1	<b>34.33</b>
<b>250 + 100</b>	55.57	44.37	<b>20.15</b>	190.6	119.1	<b>37.51</b>

Tabla 4.11. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a escala planta piloto.

Para tener una mejor visión de estos resultados, a continuación aparecen representados de forma gráfica junto con los resultados obtenidos de este mismo proceso pero sin la adición de óxido ferrico.

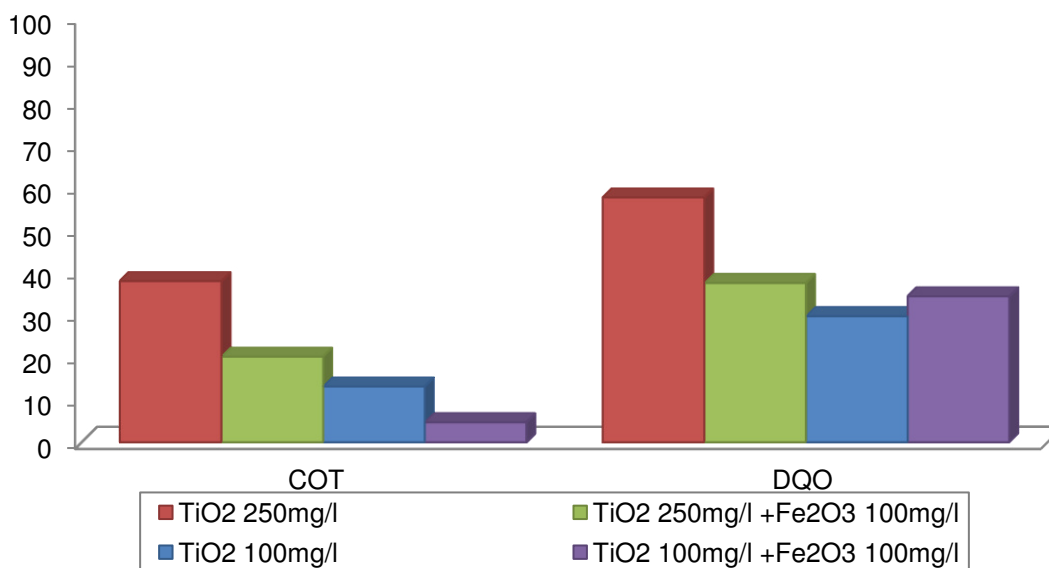


Figura 4.45. Reducción de COT y DQO para los procesos de fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y con TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a escala laboratorio.

En cuanto a COT, se observa que la adición de óxido férrico afecta negativamente a la mineralización de la mezcla formada por los tres plaguicidas.

En cuanto a DQO, para una concentración de TiO<sub>2</sub> de 250mg/l el comportamiento que tiene la adición de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el mismo que para el COT, es decir, la reducción de DQO se ve disminuida al usar los dos reactivos conjuntamente frente al uso del primero a solas.

Sin embargo, para la misma concentración de ambos reactivos (100 mg/l) se observa una leve mejora (4,67% de diferencia frente al ensayo con solamente TiO<sub>2</sub>) pero no significativa, en la reducción de la DQO. Bien puede ser debido a que existe una mejor sinergia de los reactivos a dichas concentraciones. Aunque, como ya se ha mencionado, dicha mejora no es demasiado significativa si se compara con la reducción que tiene el experimento a una concentración de 250 mg/l de TiO<sub>2</sub>.

Esta disminución en la eficiencia del proceso al añadir el óxido férrico puede explicarse atendiendo a las reacciones que tienen lugar. Por un lado, el hierro (III) se reduce a hierro (II) por acción de la luz. Ese hierro (II) es oxidado nuevamente hacia hierro (III) por medio de los radicales hidroxilo que se han formado por parte del TiO<sub>2</sub> y por parte de la reacción de reducción del hierro (III). Por lo tanto, parte de los radicales hidroxilo

que se forman, se encargan de oxidar el hierro (II) y existe una menor cantidad que van destinados a la degradación de los pesticidas. Este efecto se ve potenciado a medida que se van degradando los pesticidas ya que se encuentran a menores concentraciones por lo que la probabilidad de colisión de un radical hidroxilo con una partícula de plaguicida es menor y sin embargo la concentración de hierro (II) puede mantenerse más o menos constante debido a las reacciones de oxidación-reducción.

Por otra parte, se observa que en las paredes de los tubos de los CPC se forma una pequeña pantalla de partículas adheridas de color rojizo que puede afectar a que la luz no incida de una forma tan eficiente como cuando se usa la mezcla de los dos reactivos en comparación a cuando solamente se usa  $\text{TiO}_2$ . Este mismo fenómeno se ve potenciado porque la mezcla adquiere un color rojizo bastante fuerte al añadir el óxido de hierro. Por lo tanto, se puede concluir que la luz puede incidir en menor grado cuando se emplea  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que cuando se añade solamente  $\text{TiO}_2$  afectando de forma negativa a la eficiencia del proceso global.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

Como en el resto de experimentos, se ha llevado a cabo un seguimiento de la concentración de cada uno de los compuestos objeto de estudio mediante cromatografía líquida de alta presión. Aquí se presentan esos resultados obtenidos tras el análisis de cada una de las muestras extraídas.

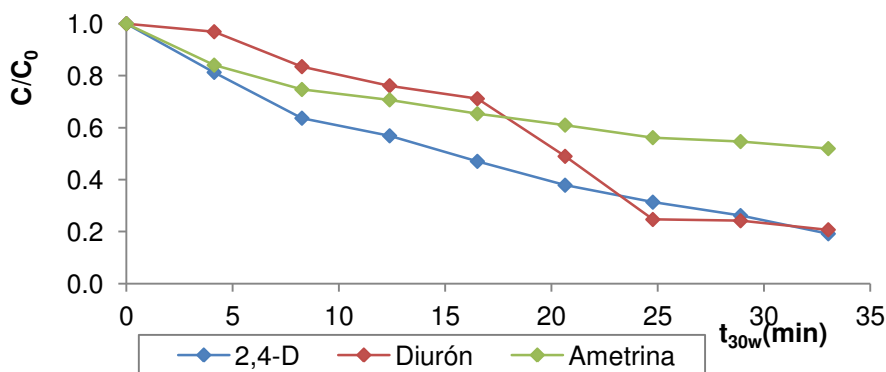


Figura 4.46. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (100 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

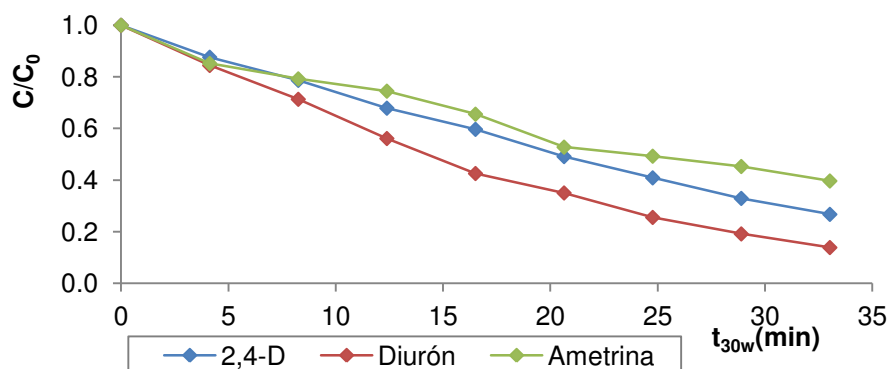


Figura 4.47. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

A continuación se muestra un gráfico en el que vienen representados los porcentajes de oxidación de cada uno de los plaguicidas seleccionados en cada uno de los experimentos de fotocátalisis heterogénea realizados para un tiempo de tratamiento de  $t_{30w} = 33$  minutos.

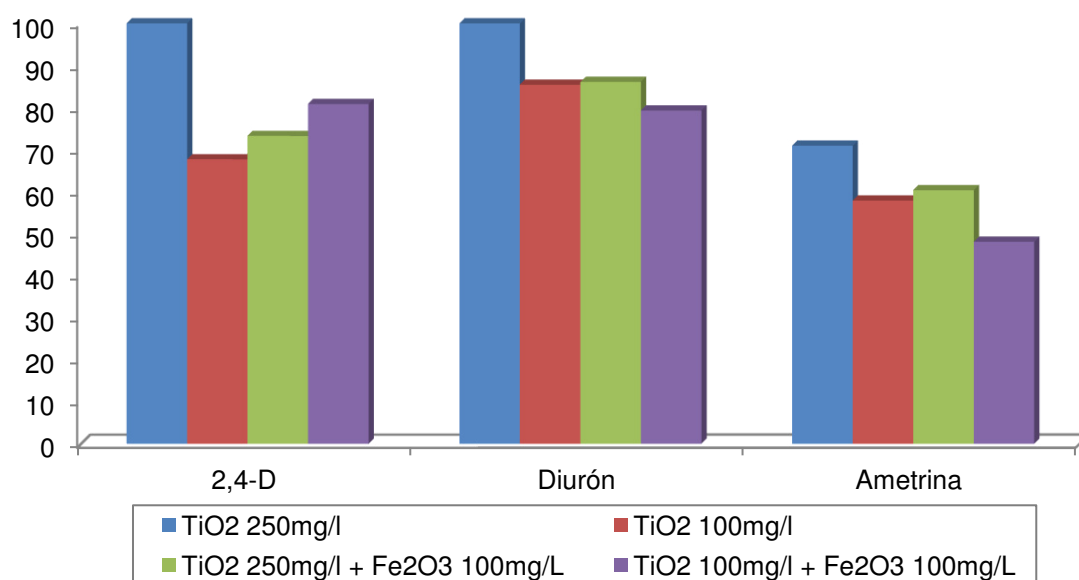


Figura 4.48. Reducción de la concentración de los plaguicidas en los procesos de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a escala laboratorio.

Como se puede observar en estos gráficos, el tratamiento más adecuado para la mezcla de plaguicidas es el primero ( $\text{TiO}_2$  a una concentración de 250 mg/l) ya que degrada completamente el 2,4-D y el Diurón y gran parte de la Ametrina en el tiempo de tratamiento establecido.

En todos los casos, la adición de óxido de hierro al dióxido de titanio hace disminuir el porcentaje de degradación, a excepción del último caso ( $\text{TiO}_2$  100mg/l +ferrita 100 mg/l) donde la degradación del 2,4-D es mayor que en el ensayo complementario, empleando solamente  $\text{TiO}_2$ . Esto tiene una similitud con el ensayo de DQO, ya que como veíamos, también existe una mayor reducción comparando ambos tratamientos. Puede ser que la mezcla de ambos catalizadores a esas concentraciones, tenga una mayor sinergia para la degradación ese compuesto en concreto.

Sin duda alguna, según estos resultados, el compuesto más difícil de eliminar es la Ametrina, por lo que encontrando un tratamiento adecuado para la eliminación de este compuesto, se da por hecho que los otros dos restantes serían eliminados con mayor rapidez.

### Cinéticas de reacción

A continuación se presentan las rectas de las que se extrae la constante de velocidad de cada uno de los plaguicidas en el proceso que mejores resultados se han obtenido de los dos expuestos en este mismo apartado, es decir, añadiendo 250 mg/L de dióxido de titanio y 100 mg/L de óxido férrico.

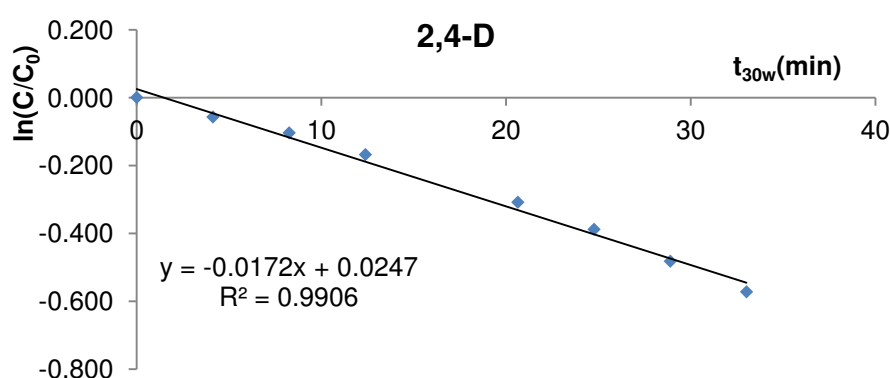


Figura 4.49. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

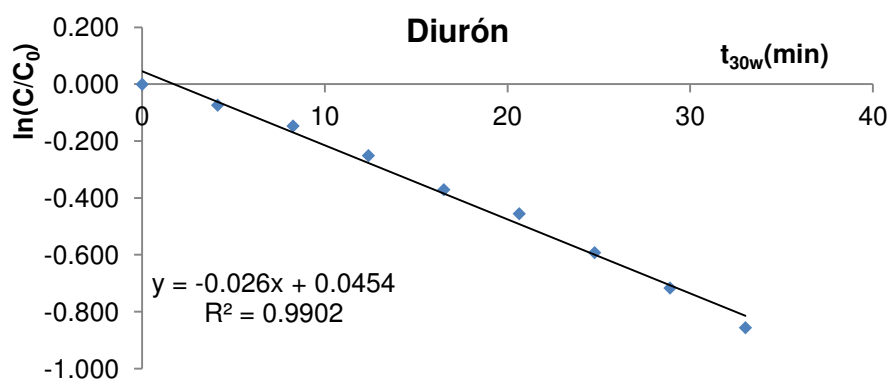


Figura 4.50. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

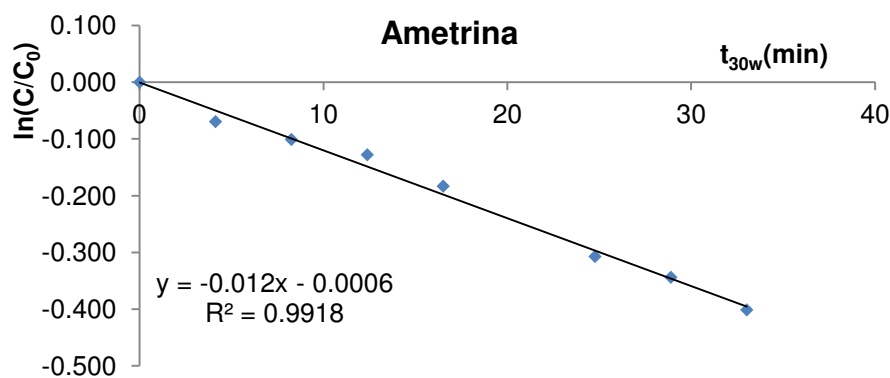


Figura 4.51. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

Las constantes de velocidad pertenecientes a las cinéticas de reacción de primer orden que se extraen de las anteriores rectas son las siguientes:

Plaguicida	Constante de velocidad k ( $\text{min}^{-1}$ )
2,4-D	0.0172
Diurón	0.0260
Ametrina	0.0120

Tabla 4.12. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.



### Estudio del grado de oxidación de la mezcla

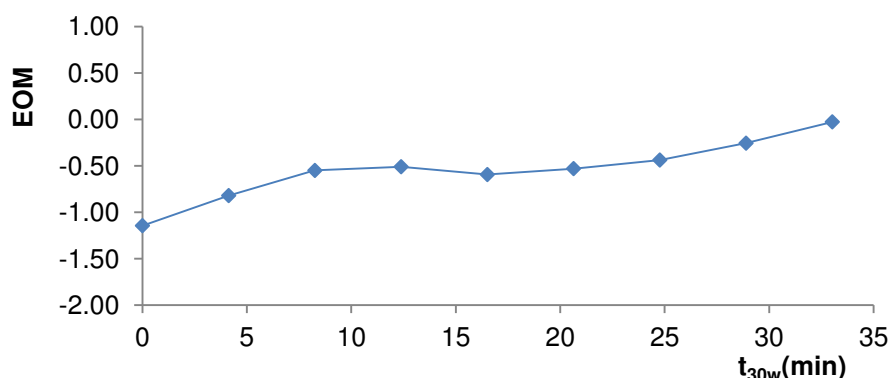


Figura 4.52. Evolución del EOM en el proceso de fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L)+  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.

Puede apreciarse como al final del tratamiento la muestra tiene un estado de oxidación medio más elevado que al inicio. Esto quiere decir que ha aumentado la oxidación de los compuestos que permanecen en la disolución. Cuando el estado de oxidación medio no varía se debe a que existe un equilibrio entre moléculas que se mineralizan y moléculas que se oxidan.

### 4.2.4 Foto-Fenton

Los mismos experimentos realizados a escala laboratorio, empleando el proceso de oxidación avanzada de foto-fenton, se trasladan a escala de planta piloto con la mezcla de plaguicidas comerciales. A continuación se recogen los resultados de los distintos parámetros analizados.

#### Seguimiento del pH

En la siguiente figura se muestra el seguimiento del pH en el proceso de foto-Fenton a  $\text{pH}=2.8$  hasta el tiempo en el que desaparecen los contaminantes. Tal y como se puede observar, se mantiene prácticamente constante, disminuyendo únicamente una décima desde el inicio hasta el último valor registrado. Al iniciarse el proceso en un pH bastante ácido, éste no se ve fuertemente alterado en las reacciones que tienen lugar.

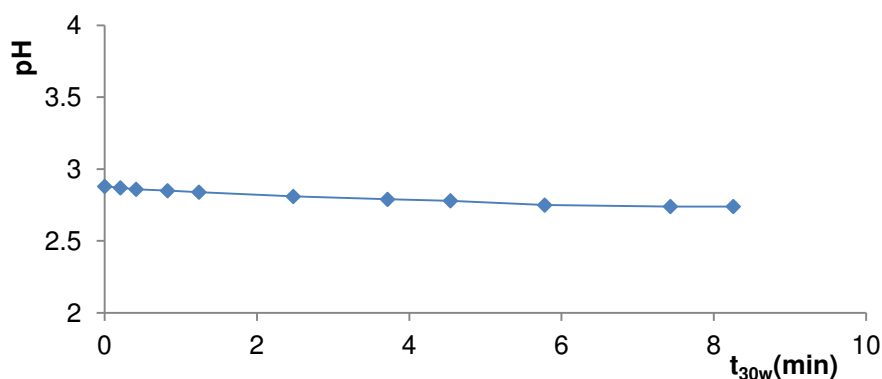


Figura 4.53. Seguimiento del pH en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

En cambio, para el proceso llevado a cabo al pH de la muestra, si que se observa un descenso hasta un valor de 5.28 tras finalizar el tratamiento. Este fenómeno se ha visto reflejado en los anteriores experimentos de fotocátalisis ya que al iniciarse el proceso a un pH cercano a la neutralidad, va disminuyendo progresivamente por la formación de ácidos de cadena corta al oxidarse los compuestos originales.

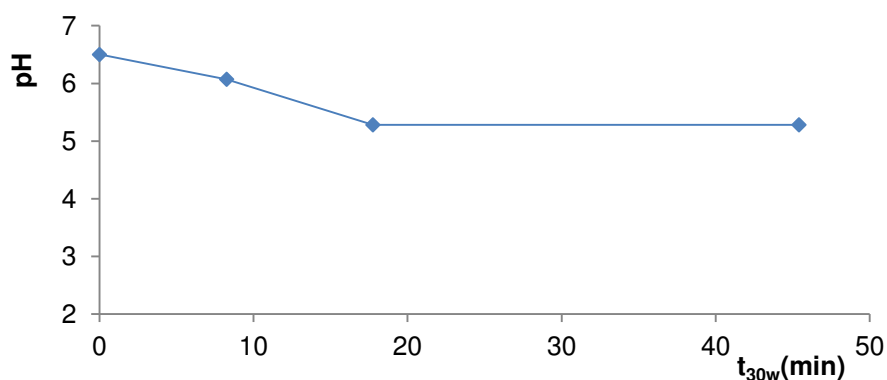


Figura 4.54. Seguimiento del pH en el proceso de foto-Fenton al pH de la muestra a escala planta piloto.

### Seguimiento de la mineralización

Este método de oxidación avanzada muestra los mejores resultados en cuanto a mineralización y reducción de materia orgánica como puede extraerse de la siguiente tabla:

pH	COT <sub>0</sub> (mg/L)	COT <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción COT (%)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	DQO <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción DQO (%)
2.8	66.03	12.0	81.82	178.00	30.00	83.14
Muestra	65.00	39.69	38.94	177.00	92.00	48.02

Tabla 4.13. Resultados de COT y DQO en el proceso de foto-Fenton a escala planta piloto.

La degradación de materia orgánica es mucho más eficiente en el proceso llevado a cabo a un pH de 2.8 que en el realizado al pH de la muestra. De los datos obtenidos se extrae que ajustando el pH al óptimo para este proceso, se puede eliminar gran parte de la materia orgánica presente en la muestra y por lo tanto eliminar gran parte de los plaguicidas originales y de los compuestos intermedios generados. Sin embargo, llevando a cabo la reacción sin ajustar el pH, se obtiene un grado de mineralización muy similar al alcanzado con la dosis óptima de catalizador en el proceso de fotocátalisis heterogénea. De este último hecho se deduce que todavía existe parte de materia orgánica en el efluente del tratamiento que podría ser aprovechada como sustrato por microorganismos en un posterior tratamiento biológico, si los plaguicidas seleccionados estuvieran degradados casi en su totalidad y la toxicidad de la muestra fuera prácticamente nula. Por ello, a continuación se estudiará la degradación de cada uno de estos contaminantes mediante cromatografía líquida.

#### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

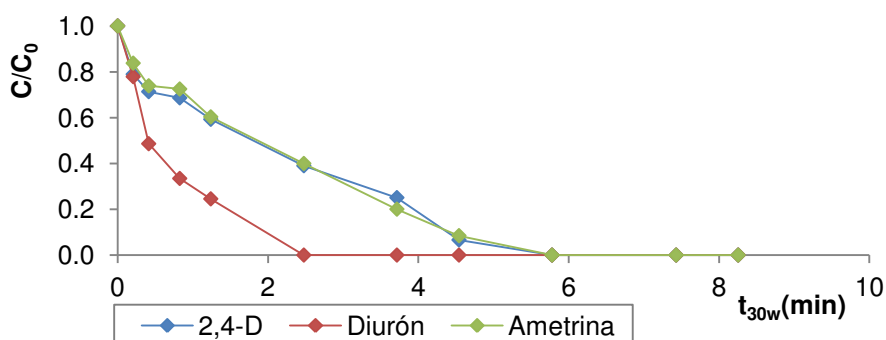


Figura 4.55. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

En  $t_{30w} = 5.78$  minutos no existe ninguno de los plaguicidas en la solución habiéndose degradado por completo. Incluso el Diurón desaparece a los 2.5 minutos. Este proceso se da una forma extraordinariamente veloz y efectiva al compararlo con el resto de experimentos realizados en este trabajo.

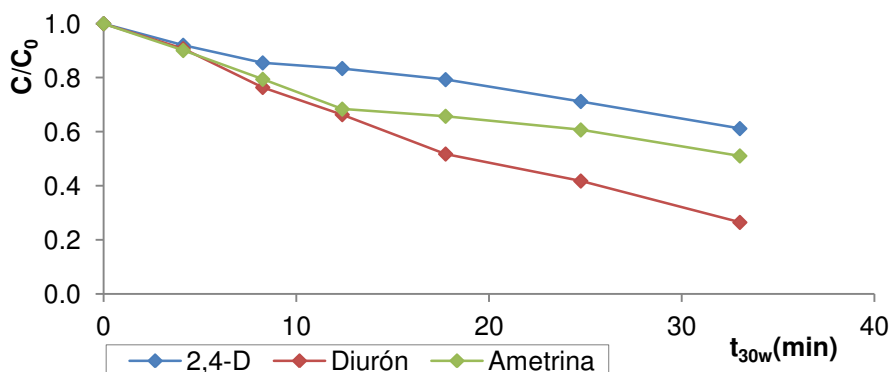


Figura 4.56. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH de la muestra a escala planta piloto.

Los plaguicidas originales no han sido oxidados por completo tras un periodo de 33 minutos del  $t_{30w}$  quedando un 61.18%, 26.46% y 51.06% de la concentración inicial para el 2,4-D, el Diurón y la Ametrina, respectivamente. Las reacciones de fotooxidación en este proceso se dan mucho más lentas que en el realizado anteriormente a  $\text{pH}=2.8$  existiendo una gran diferencia. Esta disparidad puede atribuirse a que el  $\text{Fe}^{3+}$  no se encuentre solubilizado en el agua a causa del elevado pH, lo que impide la fotoreducción de esa partícula hacia  $\text{Fe}^{2+}$  y su consiguiente generación de radicales hidroxilo. Por tanto, si se desea una rápida y completa degradación de los plaguicidas, no es aconsejable aplicar el método foto-Fenton a pH cercano a la neutralidad ya que se ralentiza mucho el proceso, oxidando los compuestos iniciales parcialmente. No obstante, si se desea aplicar un tratamiento menos agresivo, sin modificación de pH, acoplado con un tratamiento biológico, este proceso si puede resultar muy interesante.

## Cinéticas de reacción

Tal y como se viene haciendo en cada uno de los procesos estudiados, a continuación se extrae el valor de la constante de velocidad para la reacción de cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8, ya que ha sido el que mejores resultados a logrado.

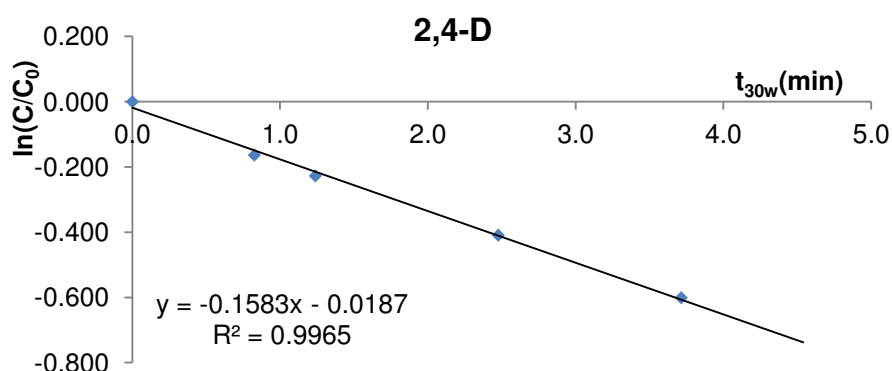


Figura 4.57. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

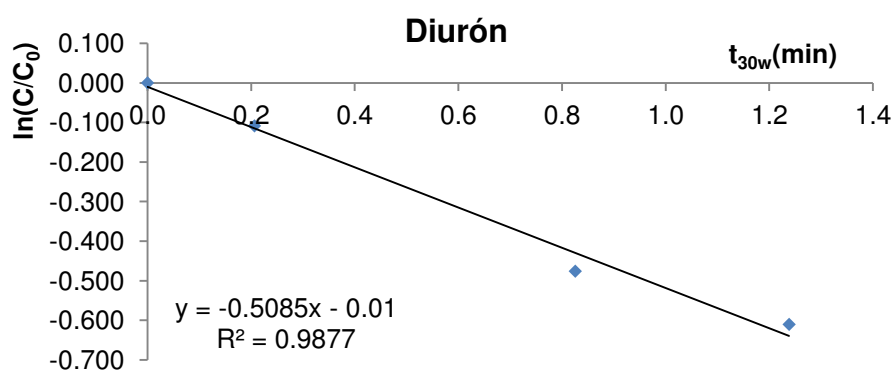


Figura 4.58. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

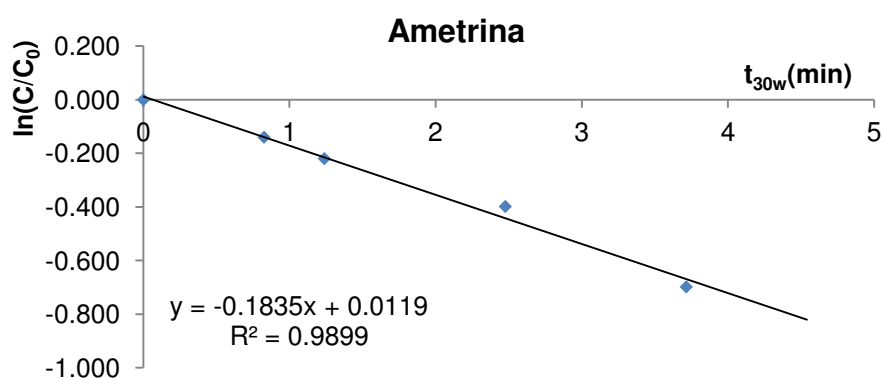


Figura 4.59. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

En esta tabla se recogen los valores de dichas constantes extraídas de los anteriores gráficos.

Plaguicida	Constante de velocidad k ( $\text{min}^{-1}$ )
2,4-D	0.1583
Diurón	0.5085
Ametrina	0.1835

Tabla 4.14. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

### Estudio del grado de oxidación de la mezcla

Para este método de oxidación avanzada no ha sido posible llevar a cabo el seguimiento del Estado de Oxidación Medio en cada una de las muestras extraídas durante el proceso debido a que en los laboratorios de la Universidad del Valle no se disponía de catalasa. Esta es una enzima necesaria para eliminar el exceso de peróxido de hidrógeno que afecta en la medida de la DQO. Por tanto, solamente se tiene el dato inicial (caracterización del agua) y final de DQO (asegurando que no existiera  $\text{H}_2\text{O}_2$  a través de tiras de papel de medición por comparación colorimétrica de peróxidos).

A continuación se presenta el valor inicial y final del EOM en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 para obtener información acerca del grado de oxidación de la muestra.

	<b>EOM</b>
<b>Inicial</b>	-0.043
<b>Final</b>	0.25

Tabla 4.15. Resultados del estado de oxidación medio de la mezcla de plaguicidas en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.

No se aprecia un cambio demasiado significativo en este parámetro lo que indica que el agua una vez tratada contiene una mezcla que se ha estabilizado en su grado de oxidación y al prolongar el tratamiento lo que se produce es la mineralización de los compuestos intermedios, que por tanto, no permanecen en disolución. Lo que sí que cabría mencionar, es que la carga orgánica va a ser muy inferior a la inicial por la reducción de COT y DQO que ha tenido lugar en el proceso.

#### 4.2.5 Fotocatálisis con ferrioxalato

Tal y como se menciona en el apartado 3.6.3, se realizan experimentos para comprobar si se pueden degradar los plaguicidas seleccionados empleando otro método de oxidación avanzada como es la fotocatálisis con ferrioxalato. Se observará de qué forma se comporta este proceso a distintos pH, ya que el ácido oxálico ejerce un efecto tampón en la muestra de agua a tratar.

##### Seguimiento del pH

A continuación se presenta la evolución del pH en los distintos experimentos realizados.

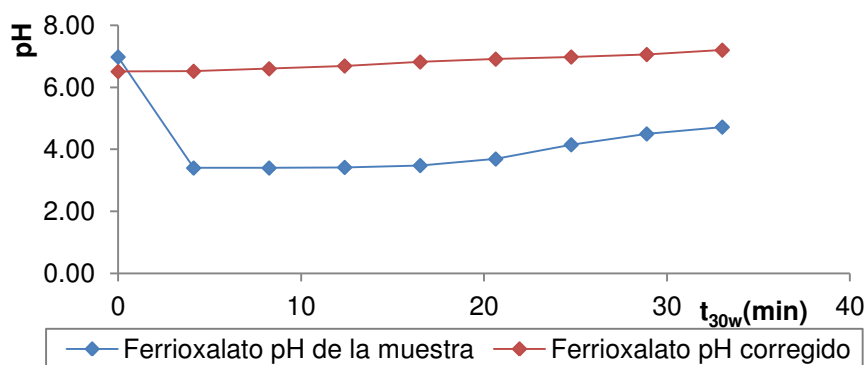


Figura 4.60. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato a escala planta piloto.

Con el fin de caracterizar el agua al inicio de la experiencia, la primera muestra que aparece representada se toma sin todavía añadir los reactivos a la mezcla de plaguicidas que está dispuesta en el reactor fotocatalítico CPC.

En la serie azul se puede observar como a partir de la segunda muestra el pH ha descendido de forma importante debido a la adición del ácido oxálico. Conforme avanza el proceso, el pH va ascendiendo progresivamente hasta alcanzar un valor de 4.72. Esto se produce por la presencia del ácido oxálico, ya que al ser un compuesto orgánico, es oxidado por los radicales hidroxilo que se generan, disminuyendo su concentración a medida que avanza el tiempo.

En la serie roja se aprecia como la segunda muestra se mantiene al mismo pH que la primera porque éste ha sido corregido hasta el valor inicial con NaOH, para observar el efecto que tiene este parámetro en la fotooxidación de los contaminantes. La tendencia a medida que avanza el tratamiento, es ascendente pero de un modo menos acusado que en la otra serie de valores. Esto puede indicar, una menor generación de radicales hidroxilo con su respectiva incidencia en la oxidación del ácido oxálico.



### Seguimiento de la mineralización

pH	COT <sub>0</sub> (mg/L)	COT <sub>f</sub> (mg/L)	Reducción COT (%)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	DQO <sub>F</sub> (mg/L)	Reducción DQO (%)
<b>Muestra</b>	68.18	60.17	<b>11.75</b>	164.673	137.507	<b>16.50</b>
<b>Corregido</b>	63.66	59.91	<b>5.89</b>	152.635	142.628	<b>6.56</b>

Tabla 4.16. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato a escala planta piloto.

Según los valores obtenidos en cuanto a reducción de COT, este proceso es el menos eficiente, en cuanto a mineralización se refiere, de todos los estudiados hasta el momento, sin tener en cuenta la fotólisis.

A pesar de no haber obtenido muy buenos resultados, se puede extraer información interesante, como que a un pH ácido, el proceso se ve favorecido en la formación de radicales hidroxilo y por lo tanto en la degradación de los plaguicidas. Tanto la reducción de como de DQO es más elevada en el experimento realizado a pH de la muestra que en el experimento con el pH corregido.

Una diferencia con respecto a los otros métodos de oxidación avanzada estudiados, es que en este método, uno de los dos reactivos añadidos es un compuesto orgánico, y por lo tanto está aportando materia orgánica a la mezcla de agua a tratar, con el consiguiente incremento del COT y DQO iniciales. Este hecho también está ligado a que los radicales hidroxilo, al no ser nada selectivos, ya no sólo atacarán a los plaguicidas sino también al ácido oxálico.

### Seguimiento de la degradación de los plaguicidas

Seguidamente vienen representados los resultados obtenidos tras el análisis de las muestras mediante cromatografía líquida para cada uno de los experimentos realizados.

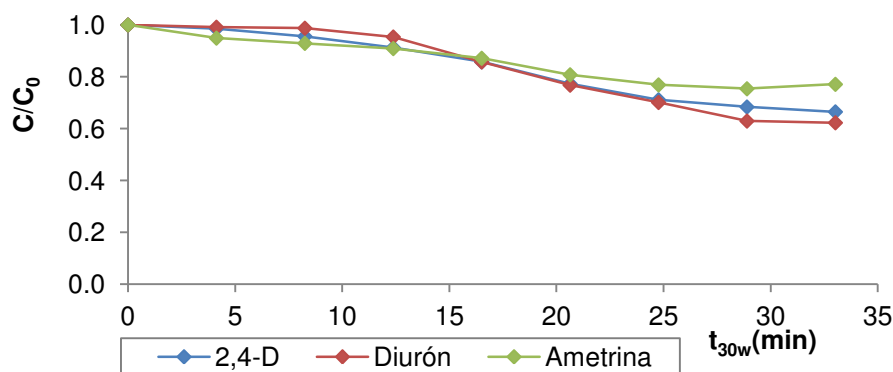


Figura 4.61. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

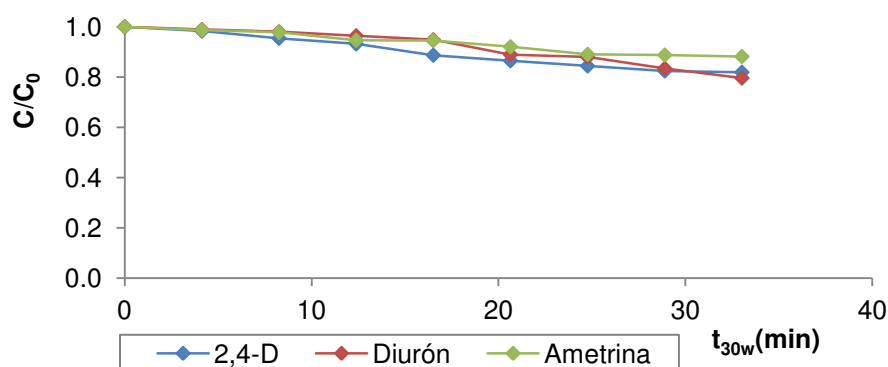


Figura 4.62. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato con el pH corregido a escala planta piloto.

Comparando ambos gráficos, se puede ver que como ya se anunciaba con los resultados de COT y DQO, el experimento a pH ácido es más eficiente puesto que al final del tratamiento se obtienen unos mayores niveles de degradación en los plaguicidas. Aún así, estos porcentajes de eliminación son muy bajos y para oxidar por completo el principio activo del compuesto contaminante se deberían emplear unos tiempos de tratamiento muy elevados, por lo que el proceso, en este caso no es adecuado.

### Cinéticas de reacción

El orden de reacción respecto a cada uno de los contaminantes seleccionados cabe esperar que sea uno, al igual que en el resto de fotorreacciones experimentadas. Sin embargo, a excepción del 2,4-D, los valores obtenidos en el seguimiento del resto de

contaminantes para el proceso más favorable de los dos ensayados, no se ajustan a una recta de forma tan precisa tras representar el  $\ln(C/C_0)$  frente al  $t_{30w}$ . Al obtener la ecuación de las rectas, el coeficiente de correlación correspondiente al Diurón y a la Ametrina es menor que en otros casos, aunque sigue estando cercano a uno.

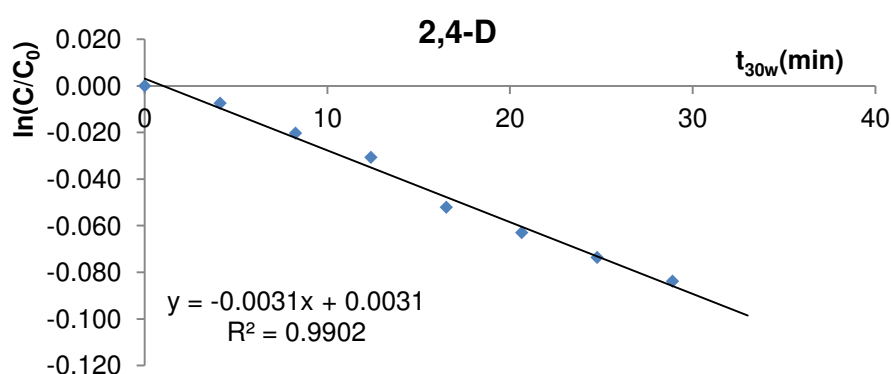


Figura 4.63. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

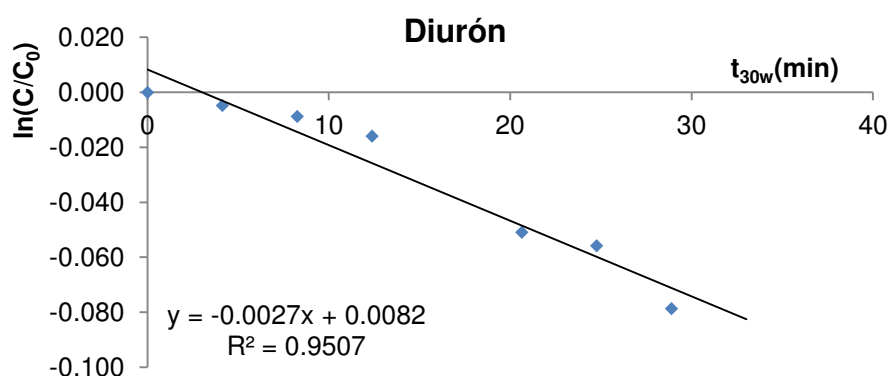


Figura 4.64. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

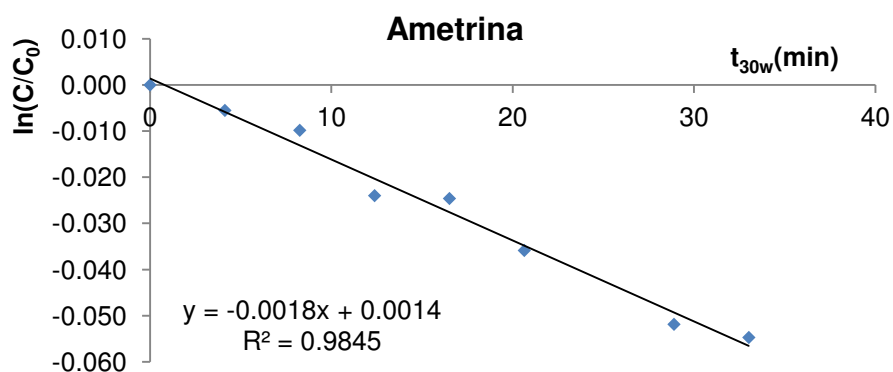


Figura 4.65. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

A continuación quedan recogidas las constantes de velocidad para cada uno de los compuestos a degradar.

Plaguicida	Constante de velocidad k (min <sup>-1</sup> )
2,4-D	0.0031
Diurón	0.0027
Ametrina	0.0018

Tabla 4.17. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

### Estudio del grado de oxidación de la mezcla

Atendiendo al siguiente gráfico que muestra el estado de oxidación medio de cada una de las muestras extraídas a lo largo del experimento más favorable de los dos, a pH de la muestra, se observa como apenas varía este parámetro manteniéndose prácticamente constante en todo el proceso. El bajo rendimiento obtenido en este experimento hace que la muestra final sea en su composición, prácticamente igual de oxidada que la inicial.

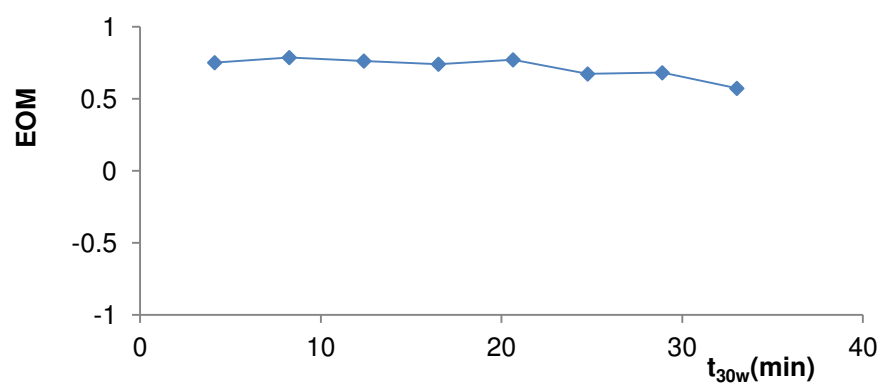


Figura 4.66. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

#### 4.2.6 Comparación entre experimentos a escala planta piloto

En este apartado se va a realizar una comparación entre los distintos métodos de oxidación avanzada empleados para degradar la mezcla de plaguicidas seleccionados a escala de planta piloto. Se contrastarán los resultados de los experimentos que mejores rendimientos hayan obtenido en cada uno de esos métodos con el fin de hallar cual es el tratamiento más adecuado para depurar este agua residual.

En primer lugar se estudiará la reducción de COT y DQO que se ha dado al tratar 40 litros de agua con la mezcla de plaguicidas tras un tiempo de 33 minutos ( $t_{30w}$ ).

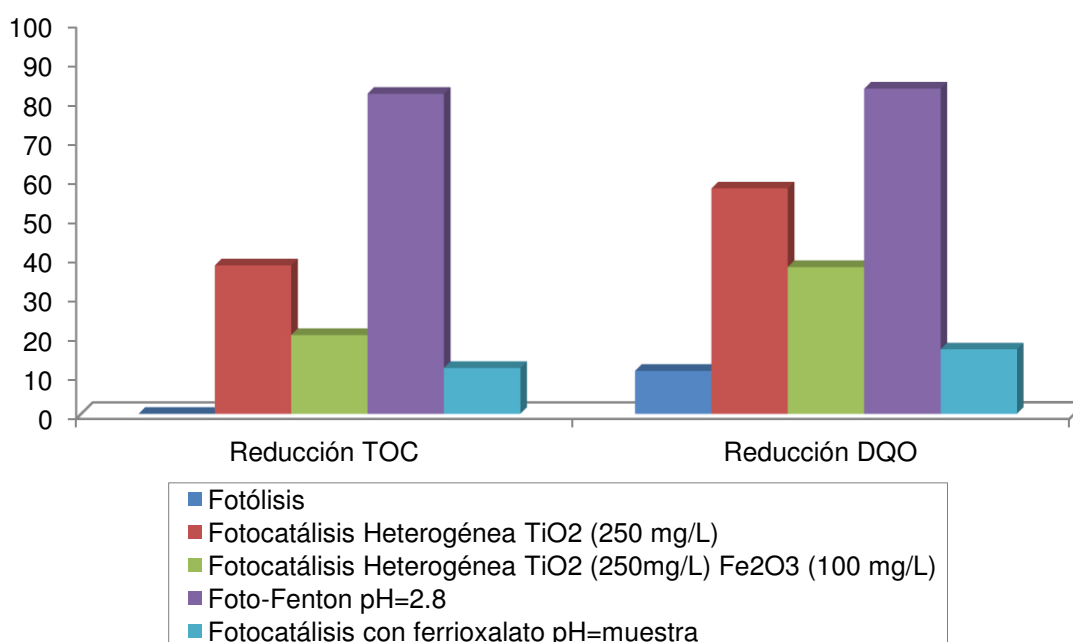


Figura 4.67. Reducción de COT y DQO para los procesos de oxidación avanzada estudiados a escala planta piloto.

El método que mejores rendimientos alcanza, en cuanto a eliminación de materia orgánica, es el foto-Fenton a pH = 2.8, consiguiendo mineralizar un 81,82% de los compuestos orgánicos iniciales. El siguiente método en lograr buenos resultados es la fotocatalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> a una concentración de 250 mg/l, a pesar de obtener una mineralización del 37.95%, inferior a la mitad de la conseguida mediante foto-Fenton. Por lo tanto, existe una gran diferencia entre ambos métodos, aún siendo los dos, los más eficientes.

Por otro lado están los experimentos llevados a cabo con óxido de hierro, que no han dado tan buenos resultados. La fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ha mostrado un empeoramiento del proceso llevado a cabo solamente con  $\text{TiO}_2$ . La reacción con ferrioxalato mejora pero no de forma significativa los resultados obtenidos aplicando la fotólisis, por lo que no se justifica su aplicación para tratar este tipo de agua residual.

Seguidamente, se comparan estos mismos métodos de oxidación avanzada, pero esta vez atendiendo a la reducción de la concentración de cada plaguicida en concreto.

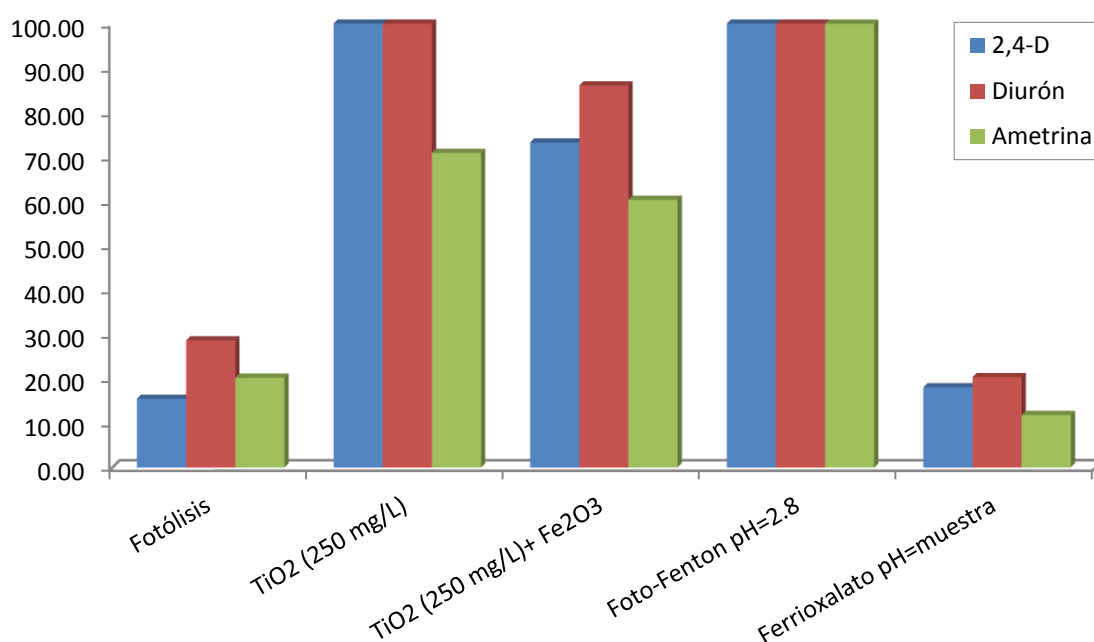


Figura 4.68. Reducción de la concentración de los plaguicidas para los procesos de oxidación avanzada estudiados a escala planta piloto.

Como es lógico, los métodos que más materia orgánica han conseguido degradar, son los que más han reducido la concentración de los plaguicidas. En el proceso foto-Fenton se consigue eliminar los tres plaguicidas en un tiempo muy reducido (tal y como se ha visto en el correspondiente apartado) mientras que en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , el 2,4-D y el Diurón son degradados por completo pero no la Ametrina. Tras añadir óxido de hierro en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  se obtienen peores resultados en cuanto a degradación de los plaguicidas no llegándose a eliminar ninguno de ellos. En cuanto a los procesos restantes, fotólisis y

fotocatálisis con ferrioxalato muestran resultados similares sin llegar a degradar más de un 30% de Diurón (compuesto más rápidamente degradado en todos los procesos), por lo que no son eficientes para el fin que se pretende alcanzar.



## **5. CONCLUSIONES**

## 5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo final de máster sobre la depuración del agua contaminada con plaguicidas empleados en el cultivo de la caña de azúcar en Colombia mediante tratamientos de oxidación avanza se deducen las siguientes conclusiones:

- El empleo de nuevas tecnologías, como los procesos de oxidación avanzada, permite alcanzar la degradación de plaguicidas como 2,4-D, Diurón y Ametrina en solución acuosa. La fotocátalisis solar con  $\text{TiO}_2$  y, en especial el proceso foto-Fenton, han demostrado ser alternativas viables, ya que permiten la degradación de los compuestos iniciales y reducción del COT y DQO en tiempos de iluminación muy reducidos.
- La posibilidad de aplicar la fotólisis sobre la matriz acuosa formada por la mezcla de los tres plaguicidas seleccionados queda descartado por ser un proceso muy lento en términos de tiempo de tratamiento para la completa degradación de los contaminantes y su mineralización.
- Del estudio de la variación de la concentración de semiconductor en los experimentos de optimización del tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  se puede concluir que la dosis óptima del mismo es de 250 mg/L, verificando que un aumento en dicha concentración no justifica una mejor depuración.
- Se confirma que las condiciones más adecuadas para la degradación de la mezcla de los tres plaguicidas seleccionados mediante el proceso foto-Fenton se dan a  $\text{pH}=2.8$ . Realizando el mismo proceso en condiciones próximas a la neutralidad disminuye drásticamente la velocidad de las reacciones fotocatalíticas, empleando mayores tiempos en la eliminación de los plaguicidas. Esta opción sería considerable en el caso de optar por un tratamiento acoplado con un proceso de depuración biológico.

- La adición de óxido férrico a los experimentos realizados anteriormente con dióxido de titanio no consigue mejorar el rendimiento del proceso.
- Los estudios toxicológicos basados en la determinación del porcentaje de inhibición tanto para *Vibrio fischeri* como para fangos activos de la mezcla de los plaguicidas degradados mediante foto-Fenton, muestran la no toxicidad de los intermedios de reacción. Sin embargo, en la evaluación de esos mismos porcentajes de inhibición para los experimentos de fotocátalisis heterogénea presentan un ligero incremento de toxicidad en el ensayo de *Vibrio fischeri* debido a la generación de ciertos productos de degradación mientras que para los fangos activos, la muestra sigue siendo no tóxica. En este caso se concluye que para vertidos a cauces naturales (río o mar) el tratamiento debe prolongarse hasta la completa mineralización de esos intermedios tóxicos.
- El empleo de la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas permite la identificación de una amplia gama de productos de transformación generados durante los procesos estudiados que anteriormente se desconocía.
- Los resultados obtenidos en simulador solar y en planta piloto, confirman la buena correlación entre uno y otra. El efecto que tienen las condiciones de operación sobre las variables en cada fotorreacción es similar a escala de laboratorio y de planta piloto.
- Existe una apreciable diferencia entre el tiempo de tratamiento en plaguicidas puros y comerciales. Además, la adición de aditivos a la mezcla de plaguicidas comerciales incrementa el tiempo de degradación del principio activo y de mineralización de la muestra.
- La oxidación parcial mediante foto-Fenton de los plaguicidas permite mejorar la biodegradabilidad de los mismos, de forma que se hace posible la combinación de este POA con un posterior tratamiento biológico. En este trabajo final de máster se ha desarrollado una metodología para permitir que aguas conteniendo

contaminantes tóxicos o no biodegradables puedan ser parcialmente tratadas mediante un POA y posteriormente verterse en una EDAR. Además, se propone que ese POA sea el de foto-Fenton, en el que los fotones necesarios son aportados con radiación solar en fotorreactores específicamente diseñados para ello.

## **6. LINEAS FUTURAS**

## **6. LINEAS FUTURAS**

Este trabajo constituye una fase inicial de desarrollo de Tesis Doctoral. Se pretende ampliar el estudio fundamentalmente en tres aspectos:

- Por una parte se ampliará la investigación de la degradación de otros compuestos tóxicos presentes en las aguas relacionadas con los cultivos de caña de azúcar en Colombia, por separado y juntos.
- Se evaluará también el efecto que puede ejercer la matriz acuosa en la eliminación de los compuestos tóxicos; se investigará el efecto de iones habitualmente presentes en las aguas (carbonatos, sulfatos, cloruros, sodio, potasio, hierro...) y de otros contaminantes orgánicos que se formulan junto a los plaguicidas (tensioactivos, agentes quelantes...).
- Se determinará el impacto ambiental de los vertidos antes y después de ser tratados, para ello, se aplicará una batería de bioensayos que pueda dar una idea global de la biocompatibilidad de las aguas (análisis de toxicidad en algas, bacterias, gusanos y peces).







## **BIBLIOGRAFÍA**

- Acher A., Fischer E., Zellingher R., Manor Y. 1990. Photochemical Disinfection of Effluents-Pilot Plant Studies. *Water Res.* 24, 837-843.
- Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A. 2007. Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO<sub>2</sub> catalysts for phenol photocatalytic degradation. *Appl. Catal. B* 72, 11-17.
- Adewuyi Y.G. 2001. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Chem. Res.* 41, 5958-5965.
- Agrios A.G., Pichat P. 2005. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Electrochem.* 35, 655-663.
- Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C.* 6, 264-273.
- Sfarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R. 1996. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res. Vol.* 31, No. 4, 787-798.
- Amat A.M., Arques A., Miranda M.A. 1999. P-Coumaric acid photodegradation with solar light, using a 2, 4, 6- triphenylpyrylium salt as a photosensitizer. A comparison with other oxidation methods. *Appl. Catal.* 23, 205-214.
- Amat A.M., Arques A., Beneyto H., García A., Miranda M.A., Seguí S. 2003. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. *Chemosphere* 53, 79-86 (2003a).
- Amat A.M., Arques A., Bossmann S. H., Braun A. M., Göbb S., Miranda M.A. 2004. Oxidative degradation of 2,4-xylydine by photosensitization with 2,4,6 triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chemosphere.* 57, 1123-1130.
- Amat A.M., Arques A., Bossmann S. H., Braun A. M., Göb S., Miranda M.A. 2003. A camel through the eye of a needle: direct introduction of 2,4,6-triphenylpyrylium ion inside Y-zeolites by formal ion exchange in aqueous medium. *Angew. Chem.* 42, 1653-1655.
- Amat A.M., Arques A., Bossmann S. H., Braun A. M., Miranda M.A., Vercher R.F. 2005. Synthesis, loading control and preliminary tests of 2,4,6-triphenylpyrylium supported onto Y-zeolite as solar photocatalyst. *Catal.Today* 101, 283-388.

- Arques A., Amat A.M., García-Ripoll A., Vicente R. 2007. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. *J. Hazard. Mater.* 146, 447-452.
- Arriaga T., Machuca F., Pinzón M.H., Colina-Márquez J. 2012. Fotocatálisis solar acoplada a humedales de flujo subsuperficial para la degradación de pesticidas presentes en efluentes del cultivo de la caña de azúcar. VII Congreso. "La investigación ante la sociedad del conocimiento". 356.
- Augugliaro V., Litter M., Palmisano L., Soria J. 2006. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J. Photochem. Photobiol.* 7, 127-144.
- Bahnemann D. 2004. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy.* 77, 445-459.
- Baird C. 1999. *Environmental Chemistry*. W.H. Freeman and Company New York.
- Bandala E.R., Gelover S., Leal M.T., Arancibia-Bulnes C., Jimenez A., Estrada C.A. 2002. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catal. Today.* 76, 189-199.
- Bandala E.R., Peláez M.A., Dionysiou D.D., Gelover S., Garcia J., Macías D. 2007. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *J. Photochem. Photobiol. A* 357-363.
- Barba, L.E., Becerra, D. y Gutiérrez, H.M. 2009. Alternativas de tratamiento biológico de plaguicidas usados en caña de azúcar para el acople con sistemas fotocatalíticos. *Revista EIDENAR*, 8.
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M. 2000. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* 67, 317-330.
- Blanco J.; Malato S.; Maldonado M. I.; Vincent M.; Vincent J.P.; Sánchez M.; Myro E. 2004. The Albaida plant: first commercial step in solar detoxification. Global symp. on recycling, waste treatment and clean technology, Proceedings of REWAS 04. Madrid, 26-29 September 2004. I Gaballah, B. Mishra, R. Solozábla, M. Tanaka (Eds.). Inasmet, San Sebastián, Spain. Volume II, 1425-1436.
- Blanco-Galvez J., Fernández, P., Malato, R. 2007. Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview. *J. of Solar Energy Eng.* 129, 4-15.

- Blesa M.A. 2004. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. ISBN: 987-43-3809-1.
- Bousselmi L., Geissen S.U., Schroeder H. 2004. Textile wastewater treatment and reuse by solar photocatalysis: results from a pilot plant in Tunisia. *Wat. Sci. Technol.*, 49(4), 331-337.
- Braslavsky S. E., Houk K. N., Werhoeven J. W. 2005. Glossary of terms used in photochemistry. *International Pure and Applied Chemistry*.
- Bressan M., Liberatorre L. D'Alessandro N., Tonucci L., Belli C. and Ranalli G. 2004. Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *J. Agric. Food Chem.* 52, 1228-1233.
- Burrows H.D., Canle M., Santaballa J.A., Steenken S. 2002. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 67, 71-108.
- Catalysis Today special issue "Solar Catalysis for water decontamination", Vol. 54(2-3). 18 articles. 1999.
- Catalysis Today, special issue "Recent Developments of photocatalysis in Iberoamerica", Vol. 76(2-4). 22 articles. 2002.
- Catalysis Today, special issue "Environmental Applications of Photocatalysis, 3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications", Vol. 101 (3-4). 28 articles. 2005.
- Ciésła P., Kocot P., Mytych P., Stasicka Z. 2004. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *J. Molec. Catal. A.* 224, 17-33.
- Chatterjee D., Dasgupta S. 2005. Visible Light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *J. Photochem. Photobiol. C*, 6, 186-205.
- Colina, J., Machuca, F. y Li Puma, G. 2009. Photocatalytic Mineralization of Commercial Herbicides in a Pilot Scale Solar CPC Reactor: Photoreactor Modeling and Reaction Kinetics Constants Independent of Radiation Field, *environ. Sci. Technol.* 43, 8953-8960.
- Colina, J, Zuluaga, L. y Machuca, F. 2009. Evaluación de la fotocátalisis con dióxido de titanio en la degradación de una mezcla de pesticidas comerciales. ISSN: 0122-3461 *Ingeniería & Desarrollo*, 26, 156-167.
- Comisión intersecretarial para el control del proceso y uso de plaguicidas, fertilizantes y sustancias tóxicas. 2004. CICOPLAFEST.
- Contreras S., Rodríguez M., Al Momani F., Sans C. and Esplugas S. 2003. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Wat. Res.* 37, 3169-3171.

- Da Hora Machado A. E., T. P. Xavier, D. R. de Souza, J. A. de Miranda, E. T. F. Mendonsa-Duarte, R. Ruggiero, L. de Oliveira and C. Sattler. 2005. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy* 77, 583-589.
- Deng B., Burris D.R., Campbell T.J. 1999. Reduction of vinyl chloride in metallic iron. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2651-2656.
- Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M; Wu X. 2000. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe system. *Water Res.* 43, 2408-2411.
- Devipriya S., Yesodharan S. 2005. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86, 309-348.
- Directiva 2000/60/CE. Directiva marco sobre el agua, 23 de octubre de 2000. Anexo COP, Decisión 2455/2001/CE de 20 de noviembre de 2001.
- Drzewiez P., Nalecz-Jawecki G., Gryz M., Sawicki J., Bojanowska-Czaika A., Gluszewski W., Kulisa K., Wolkewicz S., Trojanowicz M. 2004. Monitoring of toxicity during degradation of selected pesticides using ionizing radiation. *Chemosphere* 57, 135-145.
- Essam T., Amin M.A., Tayeb O.E., Mattiasson B., Guieysse B. 2007. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. *Water Res.* 41, 1697-1704.
- Evgenidou E., Konstantinou I., Fytianos K., Poulous I. 2007. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 41, 2015-2027.
- Fenton H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899-910.
- Fernández Ibáñez P. 2003. Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Ferrer Polo J., Seco Torrecillas A. 2003. Tratamiento de aguas. Tomo 1. Introducción a los tratamientos de aguas. Editorial UPV.
- Ferrer Polo J., Seco Torrecillas A. 2004. Tratamientos de aguas. Tomo 2: Tratamientos físicos y químicos. Editorial UPV.
- Ferrer Polo J., Seco Torrecillas A. 2008. Tratamientos biológicos de aguas residuales. Editorial UPV.

- Flox C., Ammar S., Arias C., Brillas E., Vargas-Zavala A.V., Abdelhedi, R. 2006. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl. Catal. B: Environ.* 67, 93-104.
- Gallay R., Mendoza C., Benitez Vazsquez N.B. 2007. Oxidación fotocatalítica de los herbicidas 2,4-D, Diurón y Ametrina en agua a escala de laboratorio. Grupo de Investigación de Procesos Avanzados para Tratamientos Químicos y Biológicos (GAOX). Facultad de Ingeniería de la Unviersidad del Valle.
- García-Ripoll A., Amat A.M., Arques A., Vicente R., López M.F., Oller I., Maldonado M.I., Gernjak W. 2007. Increased biodegradability of Ultracid in aqueous solutions with solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Chemosphere* 68, 293-300.
- Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R. Fernández-Alba A.R. 2003. Photo-Fenton treatment of water containing natural phelonic pollutants. *Chemosphere*, 50, 71-78.
- Giménez J., Curcó D., Queral M.A. 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catal. Today*. 54, 229-243.
- Gogate P.R., Pandit, A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation techonologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.* 8, 501-551.
- Gora A., Toepfer B., Valeria P., Puma G.L. 2006. Photocatalytic oxidation of herbicides in single-component and multicomponent systems: Reaction kinetics analysis. *Appl. Catal. B: Envirom.* 65,1-10.
- Goswami D.Y., Sharma S.K., Mathur G.D., Jotshi C.K. 1997. Techno-economic analysis of solar detoxification systems. *J. Sol. Ener. Engin. Transactions of the ASME* 119 , 108-113.
- Grau P., Da-Rin B. 1997. Management of toxicity effects in a large wastewater treatment plant. *Wat. Sci. Tech.* 36, 2-3.
- Guhl W., Steber J. 2006. The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals organic carbon in waste water treatment plants. *Chemosphere*. 63, 9-16.
- Guillard C., Hoang-Van C., Pichat P., Marme F. 1995. Laboratory study of the respective roles of ferric oxide and released or added ferric ions in the photodegradation of oxalic acid in aerated liquid water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 89, 221-227.
- Herrman J.M. 1994. Heterogeneous photocatalysis: concepts, reaction mechanisms and potential applications in environmental problems. *Trends Photochem. Photobiol.* 3, 633.

- Herrman J.M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*. 53, 115-129.
- Hoffmann M.R., Martin S.C., Choi W., Bahnemann D.W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev.* 95, 69-96.
- Huston P.L., Pignatello J.J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* 33, 1238-1246.
- Jakob L., Oliveros E., Legrini O., Braun A.M. 1993. TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of water. Reaction design and optimization experiments. In: Ollis, D.F. and Al-Ekabi, H. (eds.). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 511-532.
- Jeong J., Yoon J. 2005. pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *Water Research* 39, 2893–2900.
- Kiwi J., López A., Nadtochenko V. 2004. Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.* 34, 2162-2168.
- Kong L., Lemley A.T. 2007. Effect of non-ionic surfactants on the oxidation of carbaryl by anodic Fenton treatment. *Water Res.* 41, 2794-2802.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. *Appl. Catal B: Environ.* 42, 319-335.
- Lapertot M., Pulgarín C., Fernández-Ibáñez P., Manuel M.I., Pérez-Estrada L., Oller I., Gernjak W., Malato S. 2006. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.* 40. 1086-1094.
- Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. 2007. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. A.* 186, 34-40.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Londoño, L.F. 2010. Informe Anual Sector Azucarero de Colombia año: 2009-2010. Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar - Asocaña.
- Mayorga, H.F.y Izquierdo, A. 2008. Evaluación de la toxicidad de efluentes provenientes de la industria azucarera con contenido de plaguicidas y su efecto en la aplicación de un tratamiento fotocatalítico biológico. I Congreso Latinoamericano de Biotecnología Ambiental. Xalapa, Veracruz, México.

- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Campos A. 2000. Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. *Appl. Catal. B: Environ.* 28, 163-174.
- Malato S., Blanco, J. Vidal, A. Richter C. 2002. Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overview. *Appl. Catal. B Environ.* 37, 1-15.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M.I., Cáceres J., Gernjak, W. 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy* 75, 329-336.
- Malato Rodríguez S., Blanco Gálvez J., Maldonado Rubio M. I., Fernández Ibáñez P., Gernjak W., Oller Alberola I. 2005. Treatment of chlorinated solvents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pilot plant. *Chemosphere*, 58, 391-398.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Alarcón D., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Gernjak, W. 2007. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal. Today* 122, 137-149.
- Maldonado M.I., Gernjak W., Oller Alberola I., Blanco Gálvez J., Fernández Ibáñez P., Malato Rodríguez S. 2006. Photo-Fenton degradation of alachlor, atrazine, chlorophenvinphos, diuron, isoproturon and pentachlorophenol at solar pilot plant. *Int. J. Environ. Pollut.*, 27, 135-146.
- Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. 2007. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO<sub>2</sub> and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *J. Photochem. Photobiol. A* 185, 354-363.
- Martín Monerris M., Marzal Doménech P. Modelación de la calidad del agua. UPV.
- Martínez de la Cruz A., Obregón Alfaro S.A., López Cuéllar E.M., Lozano Rodríguez K.H. 2010. Fotocatálisis heterogénea como herramienta tecnológica para la purificación de aguas residuales. *Ciencia UANL*, vol. XIII, núm. 4, octubre-diciembre, 2010, pp. 421-429.
- Metcalf-Eddy, Inc. 1995. Ingeniería Sanitaria: Tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Ed. Labor.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S., Blanco J. 1996. Large Solar Plant Photocatalytic Water Decontamination: Effect of Operational Parameters. *Solar Energy*. 56, 421-428.
- Miranda M.A., Amat, A., Arques, F., Galindo. 2000. Pyrylium salt-photosensitized degradation of phenolic contaminants derived from cinnamic

acid with solar light. Correlation of the observed reactivities with fluorescence quenching. *Appl.Catal.B* 28, 127-133.

- Miranda M.A., A.M. Amat, A.Arques, F.Galindo. 2001. Pyrylium salt-photosensitised degradation of phenolic contaminants presents in olive oil wastewaters with solar light. Part II: Benzoic acids derivatives. *Applied.Catal. B*, 30, 437-444.
- Miranda M.A., A.M.Amat, A.Arques. 2002. Stability of silica gel-supported triphenylpyrylium cation as heterogeneous photocatalyst. *Catal. Today* 76, 113-119.
- Miranda M.A., Amat A.M., Arques A., Seguí S. 2004. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy* 44, 559-566.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Doménech X. 2005. Environmental Assessment of Different Solar Driven Advanced Oxidation Processes. *Solar Energy*. 79, 369-375.
- Nemerow N.L., Dasupta A. 1998. Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Ed. Diaz de santos.
- Nemerow N.L. 2007. Industrial Waste Treatment. Elsevier.
- Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Sánchez Pérez J.A., Malato S. 2005. Degradation of insecticide dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale. *Environ. Chem. Lett.* 3, 118-121.
- Pelizzetti E., Maurino V., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O. and Todato M.L. 1990. Photocatalytic Degradation of Atrazine and Other s-Triazine Herbicides. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1559-1565.
- Pelizzetti E., Minero C. 1993. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO<sub>2</sub> particles. *Electrochim. Acta.* 38, 47.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños Miguel A., Jiménez J., Esplugas S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B: Environ.* 47, 219-256.
- Pérez M., Torrades F., García-Hortal J.A., Doménech X., Peral J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 63-74.
- Pérez-Estrada L., Maldonado M.I., Gernjak W., Agüera A., Fernández-Alba A.R., Ballesteros M.M., Malato S. 2005. Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot-plant scale. *Catal. Today.* 101, 219-226.



- Pignatello J.J. 1992. Dark and photoassisted  $\text{Fe}^{+3}$  - catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Liu D., Huston P. 1999. Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832-1839.
- Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1-84.
- Pulgarin C., Rincón A. G. 2006. Comparative evaluation of  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{TiO}_2$  photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Appl. Catal. B: Environ.* 63, 222-231.
- Ramalho, R.S. 1991. *Tratamiento de Aguas Residuales*. Editorial Reverté.
- Rodríguez M., Sarria V., Espulgas S., Pulgarin C. 2002. Photo-Fenton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151, 129-135.
- Rodríguez M., Ben Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Gimenez J., Espulgas S. 2002. Iron(III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, 131-137.
- Safazadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R 1996. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and  $\text{TiO}_2$ /UV-A processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18-26.
- Santos-Juanes L., Amat A.M., Arques A., Bernabeu A., Silvestre M., Vicente R., Año E. 2008. Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent. *J. Hazard. Mater.* 153, 905-910.
- Sarria V., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N. and Pulgarin, C. 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today* 76, 301-315.
- Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. 2003. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 159, 89-99.
- Skoog D. A., 1996. "Análisis Instrumental". McGraw-Hill, D.L., 4<sup>a</sup> ed. Madrid.
- Skoog D. A. 2000. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill D.L., 5<sup>a</sup> ed. Madrid.

- Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater. 1971. American Public Health Association.
- Y., Pignatello J.J. 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by  $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Environ. Sci. Technol. 27, 304-310.
- Turchi C.S., Ollis D.F.1990. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. J. Catal. 122, 178-192.
- UNEP/POPS/INC.1/Inf.8. Programa de las Naciones Unidas 18/32 de 25 de Mayo de 1995. Decisión 18/32 del Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente sobre contaminantes orgánicos persistentes.
- UNESCO-WWAP 2003. Water for people, water for life. Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los Recursos Hídricos en el mundo - The World Water Assesment Report.
- US EPA, 1998. <http://www.epa.gov/pesticides/>. United States Environmental Protection Agency.
- WHO. Clasificación establecida según la Organización mundial de la salud. 2004.
- Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K. 2001. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using  $\text{TiO}_2$  pellets. Wat. Res. 35, 1022-1028.
- Yi-zhong W., Uuan F., Hong-xiao T. 1998. Comparative study of performance efficiency for three kinds of photoreactors. J. of Environ. Sci. 10, 291-295.

# **APÉNDICE**

## **Índice de Tablas**

- Tabla 1.1. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno.
- Tabla 1.2. Constantes de velocidad ( $k$  en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos.
- Tabla 1.3. Clasificación de los POA.
- Tabla 1.4. Relación de fotocatalizadores más investigados.
- Tabla 3.1. Propiedades físicas del 2,4-D.
- Tabla 3.2. Propiedades físicas del Diurón.
- Tabla 3.3. Propiedades físicas de la Ametrina.
- Tabla 3.4. Ingredientes activos y aditivos del Inex-A®.
- Tabla 3.5. Propiedades físicas del Inex-A®.
- Tabla 3.6. Ingredientes activos del Cosmo-aguas®.
- Tabla 3.7. Propiedades físicas del Cosmo-aguas®.
- Tabla 3.8. Concentraciones de trabajo para cada uno de los plaguicidas.
- Tabla 3.9. Fase móvil y condiciones de detección en HPLC para los plaguicidas estudiados.
- Tabla 4.1. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.
- Tabla 4.2. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.
- Tabla 4.3. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  a escala laboratorio.
- Tabla 4.4. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.
- Tabla 4.5. Resultados de COT y DQO en el proceso de foto-Fenton a escala laboratorio.
- Tabla 4.6. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de foto-Fenton a  $\text{pH}=2.8$  a escala laboratorio.
- Tabla 4.7. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.
- Tabla 4.8. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.
- Tabla 4.9. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  a escala planta piloto.
- Tabla 4.10. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala planta piloto.
- Tabla 4.11. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a escala planta piloto.
- Tabla 4.12. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.
- Tabla 4.13. Resultados de COT y DQO en el proceso de foto-Fenton a escala planta piloto.
- Tabla 4.14. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de foto-Fenton a  $\text{pH}=2.8$  a escala planta piloto.
- Tabla 4.15. Resultados del estado de oxidación medio de la mezcla de plaguicidas en el proceso de foto-Fenton a  $\text{pH}=2.8$  a escala planta piloto.
- Tabla 4.16. Resultados de COT y DQO en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato a escala planta piloto.
- Tabla 4.17. Constantes de velocidad para cada uno de los plaguicidas seleccionados en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.

## Índice de Figuras

- Figura 1.1. Tecnologías de tratamiento de aguas en función del caudal y del COT.  
Figura 1.2. Proceso fotocatalítico. Representación esquemática de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .  
Figura 1.3. Proceso fotocatalítico. Representación esquemática de una partícula de  $\text{TiO}_2$ .  
Figura 1.3. Variación de la cinética de reacción en proceso fotocatalítico.  
Figura 3.1. Molécula de 2,4-D.  
Figura 3.2. Molécula de Diurón.  
Figura 3.3. Molécula de Ametrina.  
Figura 3.4. pH-metro.  
Figura 3.5. Balanza analítica.  
Figura 3.6. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).  
Figura 3.7. Cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC).  
Figura 3.8. Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).  
Figura 3.9. Termorreactor.  
Figura 3.10. Fotómetro.  
Figura 3.11. Luminómetro.  
Figura 3.12. Respirómetro de fangos activos.  
Figura 3.13. pH-metro  
Figura 3.14. Balanza analítica.  
Figura 3.15. Centrifugadora.  
Figura 3.16. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT).  
Figura 3.17. Cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC).  
Figura 3.18. Sensor UV.  
Figura 3.19. Termorreactor.  
Figura 3.20. Espectrofotómetro.  
Figura 3.21. Simulador solar.  
Figura 3.22. Radiación solar reflejada en un colector CPC.  
Figura 3.23. Planta piloto de 40 L.  
Figura 3.24. Esquema de uno de los módulos de la planta piloto de 40 L.  
Figura 3.25. Recta de calibración para medición de DQO.  
Figura 3.26. Recta de calibración para medición de COT.  
Figura 4.1. Espectros de los plaguicidas y de la luz emitida por el simulador solar.  
Figura 4.2. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.  
Figura 4.3. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.  
Figura 4.4. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.  
Figura 4.5. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotólisis a escala laboratorio.  
Figura 4.6. Seguimiento de los plaguicidas mediante HPLC en el control de oscuridad.  
Figura 4.7. Descenso de DQO y COT tras el tratamiento fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  de la mezcla de plaguicidas: 2,4-D, Ametrina y Diurón durante 180 minutos a escala laboratorio.  
Figura 4.8. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (100 mg/L) a escala laboratorio.  
Figura 4.9. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) a escala laboratorio.  
Figura 4.10. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (500 mg/L) a escala laboratorio.  
Figura 4.11. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.  
Figura 4.12. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.  
Figura 4.13. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250mg/L) a escala laboratorio.

Figura 4.14. Evolución de la toxicidad a lo largo del proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala laboratorio.

Figura 4.15. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala laboratorio.

Figura 4.16. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.17. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=7 a escala laboratorio.

Figura 4.18. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.19. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.20. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.21. Evolución de la toxicidad a lo largo del proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.22. Evolución del EOM en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala laboratorio.

Figura 4.23. 2,4-diclorofenol.

Figura 4.24. 3,4-dicloroanilina.

Figura 4.25. 2,4-diclorofenil formiato.

Figura 4.26. 1,3-dicloro-5-isocianatobenceno.

Figura 4.27. 3,5-dicloro-2-(hidroximetoxi)fenol.

Figura 4.28. 6-amino-2sulfanilpirimidin-4(3H)-ona.

Figura 4.29. 6-amino-2sulfanilpirimidin-4(3H)-ona.

Figura 4.30. Reducción de COT y DQO para los métodos de oxidación avanzada estudiados a escala laboratorio.

Figura 4.31. Reducción de la concentración de los plaguicidas para los métodos de oxidación avanzada estudiados a escala laboratorio.

Figura 4.32. Seguimiento del pH en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Figura 4.33. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Figura 4.34. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Figura 4.35. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Figura 4.36. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotólisis a escala planta piloto.

Figura 4.37. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> a escala planta piloto.

Figura 4.38. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (100 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.39. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.40. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.41. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.42. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.43. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.44. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a escala planta piloto.

Figura 4.45. Reducción de COT y DQO para los procesos de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> y con TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a escala laboratorio.

Figura 4.46. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (100 mg/L) + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100mg/L) a escala planta piloto.

Figura 4.47. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO<sub>2</sub> (250 mg/L) + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100mg/L) a escala planta piloto.

- Figura 4.48. Porcentajes de oxidación para cada uno de los plaguicidas en los procesos de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  y con  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a escala laboratorio.
- Figura 4.49. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.
- Figura 4.50. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.
- Figura 4.51. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.
- Figura 4.52. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$  (250 mg/L)+  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100mg/L) a escala planta piloto.
- Figura 4.53. Seguimiento del pH en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.
- Figura 4.54. Seguimiento del pH en el proceso de foto-Fenton al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.55. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.
- Figura 4.56. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de foto-Fenton a pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.57. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.
- Figura 4.58. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.
- Figura 4.59. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de foto-Fenton a pH=2.8 a escala planta piloto.
- Figura 4.60. Seguimiento del pH en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato a escala planta piloto.
- Figura 4.61. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.62. Seguimiento de la degradación de los plaguicidas mediante HPLC en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato con el pH corregido a escala planta piloto.
- Figura 4.63. Representación de la variación de velocidad de degradación del 2,4-D en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.64. Representación de la variación de velocidad de degradación del Diurón en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.65. Representación de la variación de velocidad de degradación de la Ametrina en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.66. Evolución del EOM en el proceso de fotocátalisis con ferrioxalato al pH de la muestra a escala planta piloto.
- Figura 4.67. Reducción de COT y DQO para los procesos de oxidación avanzada estudiados a escala planta piloto.
- Figura 4.68. Reducción de la concentración de los plaguicidas para los procesos de oxidación avanzada estudiados a escala planta piloto.